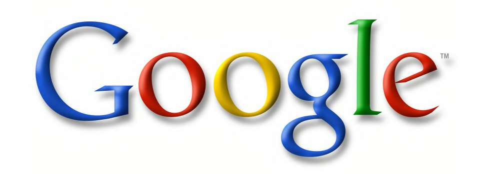
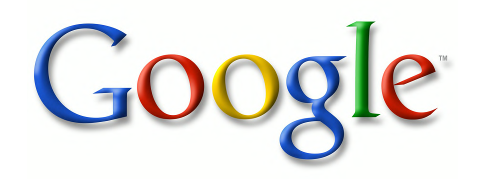







600032088R





CHIMIE ORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

CHIMIE ORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

LEÇONS PROFESSÉES A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PAR

ÉDOUARD GRIMAUX

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

PARIS

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE

RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 17

1872


RADCLIFFE LIBRARY
UNIVERSITY
26 APR 72
MUSEUM
OXFORD

CHIMIE ORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

INTRODUCTION

COMPOSÉS ORGANIQUES. — ATOMICITÉ. — HOMOLOGIE. ANALYSE ORGANIQUE. — ISOMÉRIE.

1. Le nom de *Chimie organique* fut donné primitivement à cette partie de la science qui comprend l'étude des espèces chimiques extraites des organes des végétaux ou des animaux, la connaissance de leurs propriétés et de leurs métamorphoses. Aujourd'hui que des composés du même ordre ont été obtenus artificiellement à l'aide des minéraux, une telle définition devient insuffisante, et l'on doit entendre par chimie organique l'étude de tous les composés renfermant le carbone au nombre de leurs éléments.

Le carbone est donc le principe qui caractérise les composés organiques ; il y est associé à un petit nombre de corps simples, hydrogène, oxygène ou azote, et ces éléments, par la différence de leurs proportions et de leur arrangement, fournissent à eux seuls la presque totalité des composés organiques. En outre, le soufre, le

phosphore, presque tous les métalloïdes, les métaux eux-mêmes, contribuent à la formation de nombreuses espèces chimiques dérivées du carbone, que leur production soit due à la nature ou aux recherches du laboratoire.

Il est essentiel de ne pas oublier la distinction nécessaire entre les substances organiques et les substances organisées; les premières sont des espèces chimiques distinctes, jouissant des caractères des composés définis; les secondes sont des mélanges complexes, constitués par des organes ou des fragments d'organes qui ont été doués de la vie, et dont nous ne réaliserons jamais la synthèse, comme les feuilles, la peau, les écorces, le sang, etc. L'étude en appartient aux biologistes plutôt qu'aux chimistes.

Les premiers composés organiques furent retirés de la nature animale ou végétale : tels sont l'acide oxalique, l'acide gallique, l'acide citrique, l'urée, etc., mais le nombre de ceux qui ont été créés artificiellement dépasse de beaucoup celui des corps fournis par la nature, et on en connaît aujourd'hui plusieurs milliers. Comment le chimiste peut-il se reconnaître dans cette foule de composés? comment se fait-il que quatre éléments seulement, par la diversité de leur groupement, fournissent une telle quantité de dérivés distincts? Nous en trouvons l'explication dans les considérations de *l'atomicité* ou *équivalence des atomes* et de *l'homologie.*

2. **Atomicité.** — En admettant les nombres proportionnels, équivalents, ou poids atomiques suivants :

Carbone	= 12	Azote	= 14
Hydrogène	= 1	Soufre	= 32
Oxygène	= 16	Chlore	= 35,5, etc.,

nous trouvons par l'examen des composés dont les

molécules sont définies, que certaines lois président aux relations des éléments entre eux (1).

Un atome d'hydrogène, un atome de chlore, se combinent pour former l'acide chlorhydrique HCl ; ils s'équivalent, ils se saturent l'un par l'autre, ils ont la même puissance de combinaison, c'est-à-dire la même atomicité. Si nous prenons l'oxygène, et que nous considérions la molécule de l'eau, H^2O, nous voyons que l'oxygène fixe deux atomes d'hydrogène, tandis que le chlore n'en fixe qu'un; il a une puissance de combinaison double de celle du chlore, il est diatomique, et le chlore est monoatomique, l'hydrogène étant pris pour unité. De même, dans l'ammoniaque AzH^3 l'azote est triatomique; quant au carbone, il est tétratomique, c'est ce que montre la formule du gaz des marais, CH^4. Dans cette combinaison, le carbone ayant fixé quatre atomes d'hydrogène ne peut se combiner à aucun autre élément, *il est saturé;* il est également saturé, quand l'hydrogène est remplacé par des atomes de même valeur, comme dans les dérivés chlorés du gaz des marais CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$, CCl^4, qui sont des combinaisons saturées.

En outre, le carbone peut être saturé par des éléments polyatomiques ; par exemple, dans l'oxychlorure de carbone, $COCl^2$, le carbone tétratomique a fixé deux atomes de chlore monoatomique, et un atome d'oxygène diatomique.

En disant que le carbone est un élément tétratomique, nous indiquons sa puissance maximum de combinaison ; il existe des molécules dans lesquelles le carbone n'est

(1) Nous supposons connues de nos lecteurs les notions d'atome et de molécule; on peut les revoir dans les *Leçons de chimie moderne* de M. Wurtz, p. 24 et suiv.

pas saturé et fonctionne comme élément diatomique : tel est l'oxyde de carbone CO. Mais, dans ce composé, le carbone garde sa puissance de combinaison, il peut encore fixer soit deux éléments monoatomiques, comme le chlore en donnant l'oxychlorure de carbone $COCl^2$, soit un élément diatomique comme l'oxygène, pour fournir l'acide carbonique CO^2.

Quand on parle de l'azote comme élément triatomique, on indique seulement sa capacité de saturation par rapport à l'hydrogène, car il peut fixer d'autres éléments et se comporter comme un corps pentatomique : ainsi dans le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^4Cl, l'azote se saturant par cinq éléments monoatomiques est pentatomique. Comme le carbone, il manifeste donc deux puissances de saturation. Il en est de même du phosphore qui est triatomique dans l'hydrogène phosphoré PhH^3, dans le trichlorure de phosphore $PhCl^3$, et pentatomique dans le pentachlorure $PhCl^5$, dans l'oxychlorure, $PhOCl^3$.

Pour nous résumer, l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, sont monoatomiques; l'oxygène, le soufre sont diatomiques; l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont tantôt triatomiques, tantôt pentatomiques; le carbone dont la tétratomicité indique la puissance maximum de saturation, fonctionne aussi comme élément diatomique. Pour les éléments qui manifestent ainsi des puissances de combinaison variant avec les conditions de la réaction, il est à remarquer que cette atomicité marche par deux; on ne connaît pas une seule combinaison dans laquelle l'azote soit diatomique ou tétratomique, aucune dans laquelle le carbone fonctionne comme élément triatomique.

Ces notions dont l'aridité apparente disparaît à mesure qu'on les applique à l'histoire des composés orga-

niques, se complètent par la considération de l'atomicité des radicaux ou groupes d'éléments à laquelle elles conduisent.

3. Prenons pour exemple le gaz des marais monochloré ou chlorure de méthyle, CH^3Cl ; par rapport à l'atome de chlore qui est monoatomique, le groupe CH^3 qui le sature est également monoatomique, puisque la molécule CH^3Cl est saturée. CH^3 en effet est composé d'un atome de carbone tétratomique, et seulement de trois atomes d'hydrogène ; une atomicité du carbone reste donc vacante, et c'est pour cela que le groupe CH^3 est saturé par un atome de chlore monoatomique dans CH^3Cl.

Si nous traitons par la potasse ce chlorure de méthyle CH^3Cl, nous aurons l'équation suivante :

$$CH^3Cl + KHO = CH^3,OH + KCl.$$

Que s'est-il passé ? Le chlore du chlorure de méthyle s'est emparé du métal de la potasse pour former du chlorure de potassium; d'autre part, dans la potasse, l'oxygène était saturé par un atome potassium et un atome hydrogène. Perdant l'atome de potassium qui s'est combiné au chlore, il n'est plus saturé, et fixe alors le groupe monoatomique CH^3, pour former le composé CH^3,OH, alcool méthylique dans lequel l'oxygène est saturé par un atome d'hydrogène et par le groupe monoatomique CH^3. Le groupe CH^3 s'est donc transporté dans la molécule KHO en remplaçant le potassium ; dans un grand nombre de réactions, on voit ainsi des groupes hydrocarbonés se transporter intacts dans les molécules et leur imprimer une physionomie commune; le groupe CH^3 par exemple, caractérise la série méthylique. A ces groupes, on a donné le nom de *radicaux;* quoiqu'ils ne

constituent pas des molécules, qu'ils ne soient pas isolables, ils ne doivent pas moins être pris en considération.

Reprenons l'équation ci-dessus : dans la potasse, $KOH = O\begin{cases}-K\\-H\end{cases}$ l'oxygène diatomique est saturé par le potassium et l'hydrogène ; en perdant l'atome de métal, l'oxygène n'est plus saturé, et le groupe - O - H est monoatomique ; de même CH^3 est monoatomique, parce que le carbone n'y est plus saturé, et possède une atomicité non satisfaite. Ces deux groupes se soudent donc l'un par le carbone, l'autre par l'oxygène, et l'alcool méthylique est ainsi constitué.

$$C\begin{cases}-H\\-H\\-H\\-OH.\end{cases}$$

Arriver à marquer dans une molécule les rapports des éléments entre eux, c'est là le progrès le plus récent de la science, et cette formule développée de l'alcool méthylique est ce qu'on appelle une *formule de constitution.*

Pour les molécules simples qui ne renferment qu'un petit nombre d'atomes de carbone, il est facile d'en trouver la constitution ; une telle recherche présente souvent de grandes difficultés, lorsqu'il s'agit de molécules complexes. Du reste, s'il est essentiel d'indiquer cette conséquence intéressante de l'atomicité, néanmoins il faut bien se garder d'abuser de ces formules dans l'enseignement élémentaire.

4. Ces groupes hydrocarbonés, ces radicaux comme le méthyle CH^3, ne sont pas isolés et ne sont pas isolables; ils se transportent dans les molécules, et par la considération de leur atomicité, on arrive à comprendre

comment le carbone se soude à lui-même et à de l'hydrogène pour donner naissance aux hydrocarbures desquels on dérive toutes les substances organiques.

Étant donné le carbure CH^4, gaz des marais ou hydrure de méthyle, peut-il exister un carbure C^2H^8? Évidemment non, car le carbone dans CH^4 étant saturé, deux molécules CH^4 ne sauraient se combiner, et c'est par un autre mécanisme qu'a lieu la formation des autres hydrocarbures saturés.

Soit le chlorure de méthyle CH^3Cl, ou l'iodure CH^3I qui se prête plus facilement aux doubles décompositions; traitons-le par le sodium. Deux molécules de CH^3I perdent leur iode à l'état d'iodure de sodium : deux groupes monoatomiques CH^3 étant mis en liberté, se soudent l'un à l'autre et donnent le carbure $CH^3,CH^3 = C^2H^6$:

$$CH^3I + CH^3I + 2Na = CH^3,CH^3 + 2NaI.$$

Chaque molécule d'iodure de méthyle perdant son iode, laisse un groupe CH^3 dans lequel l'atome de carbone est incomplétement saturé, et possède une atomicité vacante; les deux atomes de carbone de chaque groupe CH^3 se fixent alors l'un à l'autre, en se saturant réciproquement, et fournissant un carbure d'hydrogène saturé, l'hydrure d'éthyle, ou diméthyle, C^2H^6, dont la constitution est bien simple; elle est représentée par la formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = C^2H^6$$

où nous voyons les 4 atomicités de chaque atome carbone saturées, trois par l'hydrogène, la quatrième par l'autre atome de carbone.

De même, si l'on traite le dérivé iodé de l'hydrure

d'éthyle (iodure d'éthyle) $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2I \end{matrix}$ mélangé avec l'iodure de méthyle CH^3I par le sodium, on a :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2I \end{matrix} + CH^3I + 2Na = 2NaI + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Iodure d'éthyle. Iodure de méthyle. Sodium. Iodure de sodium. Méthyl-éthyle.

et le composé

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = C^3H^8$$

est également un hydrocarbure saturé. De même peuvent prendre naissance les hydrocarbures supérieurs renfermant un plus grand nombre d'atomes de carbone, et l'on comprend par ces exemples, en vertu de quels principes le carbone s'accumule dans les molécules en se soudant à lui-même.

5. **Homologie.** — Considérons les trois formules des hydrocarbures que nous venons de citer,

$$CH^4,\ C^2H^6,\ C^3H^8,$$

nous voyons qu'une formule générale les comprend tous; ils renferment n atomes de carbone, et $2n + 2$ atomes d'hydrogène. En effet, dans le carbure C^3H^8, n est égal à 3, l'hydrogène est $2 \times 3 + 2 = 8$. Le carbure supérieur qui renferme six atomes de carbone sera (n étant égal à 6) C^6H^{14}, 14 étant $6 \times 2 + 2$. Nous concevons ainsi toute une série d'hydrocarbures représentés par la formule générale C^nH^{2n+2}, étant tous saturés; tels sont C^4H^{10}, hydrure de butyle, C^5H^{12}, hydrure d'amyle, C^6H^{14}, hydrure d'hexyle; et grâce à cette formule générale, nous savons la formule de chacun d'eux, sans que nous

ayons besoin de l'apprendre. Remarquons de plus, que ces hydrocarbures forment une série de corps doués d'un ensemble de propriétés communes, et différant d'un terme à l'autre par plus ou moins un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène, c'est-à-dire par CH^2, ainsi $C^2H^4 + CH^2 = C^3H^6$; $C^8H^{18} - 2\ CH^2 = C^6H^{14}$, etc.; une telle série constitue ce qu'on appelle une série de termes homologues.

Les corps homologues sont des composés remplissant les mêmes fonctions chimiques et ne différant entre eux que par plus ou moins CH^2, et cette considération de l'homologie a une importance telle, qu'elle permet de prévoir la plus grande partie des propriétés de chacun des termes de la série, l'un de ces termes étant connu ; cette conclusion ressort des faits suivants :

Le chlorure de méthyle CH^3Cl peut s'obtenir par l'action du chlore sur le gaz des marais CH^4; ce chlorure de méthyle, chauffé longtemps avec une solution de potasse caustique, se décompose en alcool méthylique ou hydrate de méthyle et en chlorure de potassium :

CH^3Cl	$+$	KOH	$=$	CH^3OH	$+$	KCl.
Chlorure de méthyle.		Potasse.		Alcool méthylique.		Chlorure de potassium.

De même tous les hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2} soumis à l'action du chlore, donnent des dérivés monochlorés qui sont des éthers chlorhydriques et qui se convertissent en alcools homologues de l'alcool méthylique rangés comme lui sous la formule générale $C^nH^{2n+2}O$. Si nous choisissons pour exemple le cinquième terme de la série des hydrocarbures saturés, l'hydrure d'amyle C^5H^{12}, on en dérivera un chlorure $C^5H^{11}Cl$, et de celui-ci un alcool, l'alcool amylique $C^5H^{12}O$. La notion de l'homologie des hydrocarbures nous fait donc pré-

voir les corps qu'on en peut dériver, et la formule de ceux-ci ; bien plus, elle nous permet de connaître à l'avance une partie de leurs propriétés physiques. On a remarqué en effet, pour les alcools de cette série, que chaque addition de CH^2 élève le point d'ébullition de 19° environ. Connaissant le point d'ébullition de l'alcool ordinaire C^2H^6O qui est de 78°, et voulant connaître celui de l'alcool amylique $C^5H^{12}O$, nous aurons à ajouter à 78°,3 × 19°, puisque $3CH^2 + C^2H^6O = C^5H^{12}O$, et nous trouverons 135° au lieu de 132° qui est le point d'ébullition donné par l'expérience.

Ce n'est pas une loi rigoureusement exacte, mais elle est d'une grande utilité en permettant de connaître les points d'ébullition de ces alcools avec une approximation suffisante, sans qu'on soit obligé de charger la mémoire de chiffres difficiles à retenir. Ainsi rien que par la notion de l'homologie, nous avons déjà appris la formule de tous les hydrocarbures saturés, de tous leurs dérivés monochlorés, des alcools correspondants, et le point d'ébullition approximatif de ceux-ci.

6. **Analyse organique.** — Ces principes nécessaires étant posés, il est utile avant d'entrer dans l'histoire des composés organiques, d'indiquer comment on arrive à déterminer leur composition centésimale et à établir le poids de leur molécule. Il n'est pas besoin d'entrer dans tous les détails de l'analyse organique, qu'on apprendrait mieux en une heure de laboratoire qu'en les lisant dans une description de plusieurs pages; il importe seulement de savoir sur quels principes repose l'analyse organique, et quelle est sa marche générale.

L'analyse organique est basée sur ce fait que toute matière renfermant du carbone et de l'hydrogène, chauffée à une température élevée avec de l'oxyde de

cuivre, est entièrement brûlée, tout le carbone se transformant en acide carbonique, tout l'hydrogène se transformant en eau; par conséquent, ayant un poids donné de matière organique, si on la brûle avec de l'oxyde de cuivre, qu'on recueille à part et qu'on pèse l'eau et l'acide carbonique produits, on en déduira la quantité de carbone et d'hydrogène que renfermait le poids donné de la substance, et on arrivera par de simples proportions à la teneur centésimale de cette substance en carbone et en hydrogène.

L'oxygène se dose par différence; la détermination de l'azote exige une opération spéciale.

Pour doser le carbone et l'hydrogène, on prend un tube de verre vert peu fusible, de 60 à 70 centimètres de long, fermé à un bout en une pointe effilée et qu'on entoure d'une feuille de clinquant pour qu'il résiste à l'action de la chaleur; on y introduit une couche d'oxyde de cuivre récemment calciné de 10 centimètres de long, puis la matière organique bien séchée et mélangée avec de l'oxyde de cuivre, et on finit de remplir le tube avec de l'oxyde de cuivre pur. Cela fait, on place le tube sur une grille à combustion, et par son extrémité ouverte, on le met en communication à l'aide d'un bouchon fermant bien avec un tube en U, préalablement pesé et rempli de ponce sulfurique, destiné à retenir l'eau produite par la combustion. Le tube en U est suivi d'un tube à boules de Liebig, renfermant une solution de potasse caustique, et avec lequel il est relié par un tube de caoutchouc; le tube à boules de Liebig est terminé par un petit tube en U renfermant de la ponce sulfurique et destiné à retenir la petite quantité d'eau que le courant d'air chaud pourrait enlever à la solution de potasse. L'appareil étant ainsi monté, on chauffe successivement le tube à analyse en commençant par l'extrémité qui

est en communication avec le tube à eau, de manière à en porter toutes les parties au rouge. La matière organique se brûle, l'eau produite est recueillie dans le premier tube en U; l'acide carbonique dans le tube plein de potasse. Lorsque l'opération est terminée, on brise la pointe effilée du tube à analyse, et l'on y adapte un tube de caoutchouc en communication avec un gazomètre plein d'oxygène. Le tube à analyse étant maintenu au rouge, les dernières portions de matière organique qui n'auraient pas été en contact avec l'oxyde de cuivre et auraient échappé à son action sont entièrement comburées dans le courant d'oxygène et transformées en eau et en acide carbonique.

L'augmentation de poids du tube en U et celle du poids du tube de Liebig indiquent la quantité d'eau et d'acide carbonique fournis par le poids de matière employée. Sachant que l'acide carbonique renferme 27,27 pour 100 de carbone, l'eau, 11,11 pour 100 d'hydrogène, nous connaissons la proportion de ces deux éléments renfermés dans le poids de la substance brûlée et par un simple calcul nous arrivons à sa composition centésimale.

Soit une substance qui ait donné 40 pour 100 de carbone et 6,67 d'hydrogène ; du moment qu'on a constaté qu'elle ne renferme ni azote, ni chlore, ni brome, etc., la différence entre 46,67 et 100 représente l'oxygène qui se dose toujours indirectement, et la composition totale de cette substance sera :

$$\begin{aligned} C &= 40{,}00 \\ H &= 6{,}67 \\ O &= 53{,}43 \\ \hline & 100{,}00. \end{aligned}$$

Bien entendu que si une substance oxygénée renferme

en outre de l'azote, du chlore, du brome ou d'autres éléments, on ne peut doser l'oxygène par différence qu'après avoir déterminé la proportion de tous les autres éléments.

Divers procédés permettent de déterminer la quantité d'azote renfermée dans une matière organique. L'un d'eux, que nous relaterons brièvement, consiste à décomposer la matière de façon à recueillir l'azote libre, à mesurer le volume de l'azote et à déduire le poids du volume : il est basé sur ce principe que, toute matière azotée étant brûlée avec de l'oxyde de cuivre, l'azote se dégage en partie libre, en partie à l'état de bioxyde d'azote, et que ce dernier en passant sur du cuivre métallique chauffé au rouge perd son oxygène et se transforme en azote pur.

A cet effet, on introduit dans un tube à analyse du bicarbonate de soude, puis de l'oxyde de cuivre mélangé avec la matière organique pesée avec soin, de nouvel oxyde de cuivre, et finalement de la tournure de cuivre. Le tube à combustion, fermé à l'une de ses extrémités, est par l'autre en communication avec la cuve à mercure à l'aide d'un long tube recourbé. Cela fait, on chauffe une portion du bicarbonate de soude, qui dégage de l'acide carbonique par lequel tout l'air de l'appareil est balayé; lorsqu'il ne reste plus d'air dans le tube, ce que l'on reconnaît à ce que les gaz dégagés sont entièrement absorbables par la potasse, on arrête le dégagement d'acide carbonique, on place une éprouvette pleine de mercure sur la cuve et on chauffe le tube à analyse progressivement en commençant par porter au rouge le cuivre métallique, puis l'oxyde de cuivre mélangé avec la matière. Quand celle-ci est entièrement brûlée, qu'il n'arrive plus d'azote dans l'éprouvette placée sur le mercure, on chauffe de nouveau

le bicarbonate de soude, dont l'acide carbonique balaye alors l'azote restant dans le tube et le chasse dans l'éprouvette. Celle-ci renferme donc un mélange d'azote et de gaz carbonique ; on y introduit de la potasse qui absorbe l'acide carbonique, et le gaz restant est alors constitué seulement par l'azote de la substance organique ; on le mesure à l'aide d'une cloche graduée et de son volume on déduit son poids (1).

7. **Détermination de la molécule.** — Les procédés de l'analyse organique élémentaire indiquent la composition centésimale des corps, mais ne font pas connaître leur formule, leur poids moléculaire. Que nous ayons trouvé pour un acide la composition suivante :

C =	40,00
H =	6,67
O =	53,33
	100,00.

Nous arriverons par des proportions à voir que ces chiffres peuvent être représentés (le poids atomique du carbone étant 12, celui de l'hydrogène étant 1, et celui de l'oxygène étant 16) par 2 atomes de carbone, 4 d'hydrogène et 1 d'oxygène, c'est-à-dire par la formule $C^2H^4O^2$, mais ils le seraient aussi bien par $C^4H^8O^4$ ou par un de ses multiples, la composition centésimale restant la même ; laquelle de ces formules faut-il choisir ?

Différents procédés peuvent donner la solution de cette question ; nous nous contenterons de rappeler celui des densités de vapeur qui s'applique à la détermination de la molécule de toutes les substances volatiles.

(1) Pour les détails de l'analyse organique et pour le dosage du chlore, du brome, etc., voyez Wurtz, *Traité de chimie médicale*, t. II, p. 9-29.

Tous les gaz dans des conditions identiques se dilatent ou se contractent d'une même quantité; on peut donc admettre que cette identité dans les effets produits par les forces physiques vient de ce que les gaz sont constitués par des particules infiniment petites placées à égales distances; ces particules ou molécules s'écartent ou se rapprochent d'une même quantité dans les mêmes circonstances et, par suite, il y a lieu de penser qu'à volume égal il y en a le même nombre dans deux gaz différents : les rapports des poids des molécules entre elles sont donc donnés par les rapports des densités des gaz. Si un volume d'un gaz pèse 20 fois plus que le volume d'un autre gaz, il s'ensuit que chaque petite particule, chaque molécule du premier pèse 20 fois plus que la molécule du second. Ainsi, prenons pour unité un volume d'hydrogène : le même volume de gaz chlore pesant 35,5 fois plus, comme tous les deux renferment le même nombre de molécules, celle du chlore pèse 35,5 fois celle de l'hydrogène.

Les vapeurs des composés organiques volatils se comportant comme des gaz, si un volume de vapeur d'un corps pèse 30 fois plus que le même volume d'hydrogène, sa molécule pèse 30 fois plus que celle de l'hydrogène, et comme toutes les vapeurs des corps sont rapportées à un même volume, elles sont toutes considérées sous la même grandeur et par suite les poids de leurs molécules sont comparables entre eux.

Tout en prenant un volume d'hydrogène pour unité on est convenu, par des considérations qu'il est inutile de rappeler, de rapporter toutes les molécules des corps non à un volume mais à deux volumes de vapeur. Pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il suffit donc de prendre sa densité de vapeur par rapport à celle de l'hydrogène et de multiplier par 2 la densité trouvée.

Soit le corps auquel l'analyse a assigné la composition centésimale

$$\begin{aligned} C &= 40,00 \\ H &= 6,67 \\ O &= 53,33 \\ \hline &\ 100,00. \end{aligned}$$

Si nous prenons la densité de sa vapeur, nous trouvons qu'un volume de cette vapeur pèse 30 fois plus que le même volume d'hydrogène; deux volumes de cette vapeur pèsent 60 fois plus qu'un volume d'hydrogène, et le poids de sa molécule est égal à 60.

Connaissant la composition centésimale de ce corps qui est l'acide acétique, et le poids de sa molécule égal à 60, nous aurons, pour établir sa formule, à poser les proportions suivantes :

$$\begin{aligned} 100 &: 40,00 :: 60 : x \\ 100 &: 6,67 :: 60 : y \\ 100 &: 53,33 :: 60 : z. \end{aligned}$$

Effectuant les calculs, nous trouvons $x = 24$, $y = 4$, $z = 32$, c'est-à-dire que la molécule d'acide acétique pesant 60, renferme en poids 24 de carbone, 4 d'hydrogène, 32 d'oxygène. Or, 24 de carbone, c'est 2 atomes de carbone (l'atome pesant 12), 4 d'hydrogène représentent 4 atomes d'hydrogène, et 32 d'oxygène représentent 2 atomes de ce corps; la molécule de l'acide acétique est donc représentée par la formule $C^2H^4O^2$.

Pour prendre la densité de vapeur d'un corps, on remplit de mercure une cloche graduée renversée sur une marmite de fonte également pleine de mercure et placée sur un fourneau; on enveloppe la cloche d'un manchon de verre rempli d'huile reposant sur le mercure, la substance pesée ayant été introduite préalablement dans la cloche à mercure bien purgée d'air. On

allume le fourneau, l'huile et le mercure s'échauffent et la substance se réduit en vapeurs. On note alors, en consultant la graduation de la cloche, le volume qu'occupe la vapeur; le volume et le poids étant donnés, on en déduit la densité comparée à celle de l'air. Pour la rapporter à l'hydrogène, on multiplie la densité trouvée par 14,44, qui représente le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène et pour avoir le poids moléculaire on multiplie cette densité par 2; ou, ce qui revient au même, étant obtenue la densité par rapport à l'air, on multiplie le chiffre par 28,88, et le produit représente le poids moléculaire cherché.

8. **Isomérie.** — Lorsque deux corps différents présentent la même composition centésimale, on dit qu'ils sont isomères.

Si les corps isomères ont des molécules de poids différent, ils sont isomères par polymérie; ainsi le carbure C^4H^8 qui a la même composition centésimale que le carbure C^2H^4 est un polymère de ce dernier.

S'ils ont le même poids moléculaire et qu'ils diffèrent par leurs propriétés et l'arrangement des atomes dans la molécule, ils sont isomères par métamérie; ainsi le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle ont la même formule brute $C^3H^6O^2$: ils sont métamères.

L'existence des corps métamères montre la supériorité des formules rationnelles sur les formules brutes; tandis que $C^3H^6O^2$ s'applique à deux corps différents, les formules rationnelles suivantes indiquent exactement le corps qu'elles représentent :

$CHO^2,C^2H^5 = C^3H^6O^2$ formiate d'éthyle.
$C^2H^3O^2,CH^3 = C^3H^6O^2$ acétate de méthyle.

CHAPITRE PREMIER

HYDROCARBURES SATURÉS. — ALCOOL MÉTHYLIQUE ET DÉRIVÉS.

Hydrocarbures saturés. — Gaz des marais ou hydrure dc méthyle. — Alcool méthylique. — Ether méthylique. — Chlorure de méthyle. — Chloroforme. — Bromure et iodure de méthyle.

9. **Hydrocarbures saturés** C^nH^{2n+2}. — Les hydrocarbures saturés dont le gaz des marais CH^4 est le premier terme constituent une série homologue de corps représentés par la formule générale C^nH^{2n+2}, et dont les termes ne diffèrent les uns des autres que par nCH^2. Ils ont de grandes analogies de propriétés; peu attaquables par les réactifs, ils ne fixent directement aucun élément, puisqu'ils sont saturés; traités par le chlore ils fournissent des produits de substitution. Les dérivés monochlorés se comportent comme des éthers chlorhydriques et, sous l'influence de réactifs appropriés, donnent naissance à des alcools homologues. Ainsi :

CH^4 Hydrate de méthyle.	+	Cl^2 Chlore.	=	CH^3Cl Chlorure de méthyle.	+	HCl Acide chlorhydrique.
CH^3Cl Chlorure de méthyle.	+	KHO Potasse.	=	CH^4O Alcool méthylique.	+	KCl Chlorure de potassium.
C^2H^6 Hydrure d'éthyle.	+	Cl^2 Chlore.	=	C^2H^5Cl Chlorure d'éthyle.	+	HCl Acide chlorhydrique.
C^2H^5Cl Chlorure d'éthyle.	+	KHO Potasse.	=	C^2H^6O Alcool éthylique.	+	KCl Chlorure de potassium.

Les premiers termes des hydrocarbures saturés sont gazeux à la température ordinaire; à partir du cinquième terme, l'hydrure d'amyle C^5H^{12} qui bout à 30°, ils se présentent sous la forme de liquides mobiles, insolubles dans l'eau, dont le point d'ébullition et la densité s'élèvent à mesure que la molécule se complique. Différents procédés permettent de les préparer : on les rencontre dans la nature ; ils constituent, par leur mélange, les huiles de pétrole d'Amérique, desquelles MM. Cahours et Pelouze ont retiré toute la série de ces homologues depuis l'hydrure de butyle, C^4H^{10}, qui bout vers 0°, jusqu'au quinzième terme, $C^{15}H^{32}$, qui bout entre 255 et 260°.

A une température plus élevée, la distillation des pétroles fournit des carbures solides, qu'on retire également de la tourbe, des schistes bitumineux et du boghead d'Écosse, et qui constituent la *paraffine*. La paraffine est un mélange de carbures solides de la formule C^nH^{2n+2}, son point de fusion varie entre 50 et 60°. Comme tous les hydrocarbures saturés, elle présente une grande résistance à l'action des réactifs, de là son nom (*parum affinis*).

La paraffine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, la benzine, etc. On en fabrique des bougies translucides qui ont l'aspect des bougies de cire. Dissoute dans une huile volatile, elle sert à enduire les murs sur lesquels elle forme une couche imperméable qui les protége contre l'humidité.

10. **Hydrure de méthyle** (*gaz des marais, hydrogène protocarboné*) CH^4. — Ce gaz se rencontre dans la vase des marais où il est produit par la putréfaction des matières organiques; il constitue l'air inflammable qui sort de terre dans un grand nombre de pays, comme en Perse, en Chine, aux environs de la mer Caspienne,

etc., et fait partie des gaz qui se dégagent des sources de pétrole d'Amérique et du Canada. Souvent il s'accumule en quantités considérables dans les galeries des mines de houille : c'est le *feu grisou* ou *terrou* des mineurs.

On le prépare en chauffant dans une cornue 2 parties d'acétate de potassium cristallisé, 2 parties de potasse caustique et 3 parties de chaux vive, et recueillant le gaz sur la cuve à mercure.

$$\underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3O^2K} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CO^3K^2} + \underset{\text{Hydrure de méthyle.}}{CH^4}$$

La synthèse en a été réalisée par l'action du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré sur le cuivre chauffé au rouge. (Berthelot.)

L'hydrure de méthyle est un gaz incolore, inodore, d'une densité égale à un peu plus de la moitié de celle de l'air (0,5576), peu soluble dans l'eau. Il est irrespirable, mais n'agit pas comme corps délétère. Il brûle à l'air avec une flamme jaune ; s'il est mélangé avec une quantité suffisante d'oxygène ou d'air et qu'on allume ce mélange, la combustion a lieu avec une vive explosion. C'est ce qui arrive dans les galeries des mines, quand le feu grisou s'y accumulant se mêle à l'air et forme avec lui un mélange explosif qui s'allume au contact des lampes et détone violemment. Les explosions de feu grisou sont de terribles accidents qui ont amené et amènent encore la mort d'un grand nombre de travailleurs ; pour remédier à ce danger imminent, Davy a inventé la lampe des mineurs qui porte à juste titre le nom de *lampe de Davy*.

Elle se compose d'une lampe ordinaire renfermée dans une espèce de cage en toile métallique ; elle est

basée sur ce double principe que la combinaison du feu grisou et de l'air n'a lieu qu'à une température élevée, et d'autre part que des gaz enflammés traversant une toile métallique se refroidissent à une température telle, qu'ils s'éteignent et que la combustion ne peut plus avoir lieu.

Quand un mélange détonant de feu grisou et d'air arrive au contact de la flamme dans la lampe de Davy, la petite portion qui pénètre dans la lampe détone seule, mais les gaz enflammés ne traversent pas la toile et la combinaison ne se propage pas au dehors ; par le fait de la détonation, la lampe elle-même s'éteint et avertit ainsi les mineurs de la présence du feu grisou dans l'air des galeries.

Un mélange de 4 volumes de chlore et de 2 volumes d'hydrure de méthyle, exposé à la lumière directe du soleil, détone avec violence en produisant de l'acide chlorhydrique et du charbon.

CH^4	+	$4Cl$	=	C	+	$4HCl$
Hydrure de méthyle.		Chlore.		Charbon.		Acide chlorhydrique.

A la lumière diffuse, il se produit différents dérivés chlorés, suivant les proportions relatives des deux corps; à volumes égaux, il se forme du chlorure de méthyle CH^3Cl ; par un excès de chlore, du chlorure de méthyle chloré, CH^2Cl^2, du chlorure bichloré ou chloroforme $CHCl^3$, et finalement du perchlorure de carbone CCl^4.

11. **Alcool méthylique** (*esprit de bois*, *hydrate de méthyle*) CH^4O. — Le chlorure de méthyle obtenu par l'action du chlore à la lumière diffuse sur l'hydrure de méthyle étant traité par la potasse, se transforme en hydrate de méthyle ou alcool méthylique $CH^4O = CH^3OH$. (Berthelot.)

L'alcool méthylique est aussi appelé *esprit de bois*, car il se rencontre dans les produits de la distillation sèche du bois d'où on le retire industriellement.

Les produits bruts de cette distillation ne renferment qu'un pour cent environ d'alcool méthylique; on les rectifie au bain-marie en ne recueillant que le premier dixième, et on distille plusieurs fois ce produit sur de la chaux vive. Puis on le traite par l'eau qui dissout l'esprit de bois, et on sépare par décantation les huiles insolubles dans l'eau. On distille la solution aqueuse en ne prenant que les premières portions, l'esprit de bois étant plus volatil que l'eau. Pour le débarrasser de celle-ci, on le soumet à une nouvelle distillation sur de la chaux vive.

A l'état de pureté, l'alcool méthylique est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur spiritueuse, d'une densité inférieure à celle de l'eau (0,798 à 20°). Il bout à 66° sous la pression normale, il est inflammable et brûle avec une flamme pâle, il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, il dissout les huiles grasses, les essences, un grand nombre de résines.

Sous l'influence du noir de platine, il s'oxyde en donnant naissance à de l'acide formique CH^2O^2, qui représente de l'alcool méthylique dont 2 atomes d'hydrogène monoatomique sont remplacés par un atome d'oxygène diatomique.

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3,OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Acide formique.}}{CHO,OH} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lorsqu'il est chauffé avec un acide, il y a double décomposition; il se produit de l'eau aux dépens de l'atome d'hydrogène basique de l'acide et du groupe OH de l'alcool méthylique; d'autre part, le groupe CH^3

remplace l'hydrogène basique de l'acide, et le corps qui prend naissance constitue un éther. Exemples :

CH^3,OH	+	HCl	=	CH^3Cl	+	H^2O
Alcool méthylique.		Acide chlorhydrique.		Chlorure de méthyle.		Eau.
CH^3,OH	+	$C^2H^3O^2,H$	=	$C^2H^3O^2,CH^3$	+	H^2O
Alcool méthylique.		Acide acétique.		Acétate de méthyle.		Eau.

Il dissout le sodium en dégageant de l'hydrogène et formant un dérivé sodé.

$$CH^3,OH + Na = CH^3,ONa + H.$$

On voit que l'alcool méthylique représente une molécule d'eau dans laquelle le groupe CH^3 remplace un atome d'hydrogène,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Eau. Alcool méthylique.

Ce groupe est monoatomique ; il diffère, en effet, de l'hydrocarbure saturé CH^4 par un atome d'hydrogène en moins qui le saturait.

Si l'on remarque que l'alcool méthylique et ses éthers s'obtiennent en prenant pour point de départ le gaz des marais, et si l'on compare les formules de ces corps,

CH^3,H	CH^3Cl	CH^3,OH	$CH^3,C^2H^3O^2$
Hydrure de méthyle.	Chlorure de méthyle.	Hydrate de méthyle.	Acétate de méthyle.

on constate que dans tous existe le groupe CH^3, qui, par des réactions successives, se transporte intact d'une molécule à l'autre. Ce groupe CH^3, commun à un grand nombre de corps de fonctions diverses, leur imprime donc un même caractère ; c'est un *radical*, le radi-

cal *méthylique* propre aux composés de la série méthylique.

De même à chaque hydrocarbure saturé C^nH^{2n+2} correspond un groupe monoatomique, un *radical alcoolique;* ainsi l'éthyle C^2H^5, dérivé de l'hydrure d'éthyle C^2H^6, que nous trouvons dans l'alcool ordinaire ou hydrate d'éthyle C^2H^5OH, dans les éthers, etc., l'amyle C^5H^{11}, qui caractérise la série amylique, comme dans l'hydrure d'amyle, C^5H^{12}, l'hydrate d'amyle, C^5H^{11},OH, etc.

12. **Oxyde de méthyle.** — Le remplacement d'un atome d'hydrogène dans l'eau par le radical CH^3 donne l'alcool méthylique; le remplacement des deux atomes d'hydrogène par ce même radical fournit l'éther méthylique proprement dit ou oxyde de méthyle

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O = C^2H^6O.$$

On obtient ce composé en chauffant l'alcool méthylique avec l'acide sulfurique; il représente deux molécules d'alcool méthylique, moins une molécule d'eau

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3,OH} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3,OH} = \underset{\text{Oxyde de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}.$$

A tous les radicaux monoatomiques correspondent des oxydes analogues ou éthers proprement dits, dérivés de la même manière de deux molécules d'alcool moins une molécule d'eau, et rangés sous la formule générale $(C^nH^{2n+1})^2O$. L'oxyde de méthyle est un gaz incolore dont l'histoire a peu d'intérêt pour nous; il n'en est pas de même de son homologue supérieur, l'oxyde d'éthyle,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = C^4H^{10}O,$$

car ce n'est autre que l'éther ordinaire, improprement appelé éther sulfurique. En traitant de celui-ci, nous aurons l'occasion d'étudier la théorie de l'éthérification, et les propriétés générales des oxydes de radicaux alcooliques.

13. **Chlorure de méthyle** ou *éther méthyl-chlorydrique* CH^3Cl. — Ce composé, qu'on a réussi à préparer par l'action ménagée du chlore sur le gaz des marais, s'obtient d'ordinaire en chauffant l'alcool méthylique (1 partie) avec 2 parties de sel marin et 3 parties d'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire avec un mélange qui fournit de l'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlorure de méthyle gazeux, incolore, d'une odeur éthérée, ne se condensant que par un froid très-intense, en un liquide bouillant déjà à 22° au-dessous de zéro, très-soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau. Le point le plus intéressant de son histoire, c'est que soumis à l'action du chlore, il donne, suivant la proportion de chlore et la durée de la réaction, différents produits de substitution chlorés, le chlorure de méthyle monochloré ou chlorure de méthylène CH^2Cl^2, qu'on a récemment essayé comme anesthésique, et qu'il est très-difficile d'obtenir à l'état de pureté, le chlorure de méthyle bichloré ou chloroforme $CHCl^3$, et finalement, le tétrachlorure de carbone CCl^4.

14. CHLOROFORME (*chlorure de méthyle bichloré, éther méthyl-chlorhydrique bichloré*) $CHCl^3$. — Pour l'obtenir on a recours à une réaction plus avantageuse que l'action du chlore sur l'hydrure de méthyle. Ce composé important découvert en 1831, en même temps par Soubeiran en France, Guthrie en Amérique, Liebig en Allemagne, se prépare en grand par l'action du chlorure de chaux sur l'alcool ordinaire; le chlorure de chaux est un agent tout à la fois oxydant et chlorurant; il

transforme probablement l'alcool en acide trichloracétique, CCl^3CO^2H qui se scinde en acide carbonique et en chloroforme.

On délaye 10 kil. de chlorure de chaux et 3 kil. de chaux éteinte dans 60 litres d'eau, on introduit le lait calcaire dans un alambic dont il doit remplir au plus le tiers de la capacité, on ajoute 2 kil. d'alcool à 85°, on lute les jointures de l'appareil et on chauffe vivement. La réaction se déclare à 80°; aussitôt qu'elle est en train et que le col du chapiteau commence à s'échauffer, on retire le feu. La distillation s'effectue d'elle-même; lorsqu'elle s'arrête, on chauffe de nouveau jusqu'à ce que le liquide qui passe ne possède plus l'odeur du chloroforme. A ce moment, il a distillé environ trois litres de liquide; après vingt-quatre heures de repos, celui-ci se sépare en deux couches dont la supérieure, aqueuse, est réservée pour une nouvelle opération, et dont l'inférieure est du chloroforme mélangé de chlore, d'alcool et d'acide chlorhydrique. On décante le chloroforme impur, on le lave avec de l'eau pour enlever l'alcool, avec une solution de carbonate de soude pour fixer l'acide chlorhydrique, puis on le rectifie au bain-marie sur le chlorure de calcium.

Dans l'action du chlorure de chaux sur l'alcool, il se produit en même temps que le chloroforme une grande quantité d'acide carbonique, qui fait boursoufler la masse; aussi est-il nécessaire d'employer un vaste alambic, et de retirer le feu au moment où se déclare la réaction.

L'alcool méthylique, l'acétone, l'acétate de potasse, diverses huiles essentielles donnent également du chloroforme, lorsqu'on les traite par le chlorure de chaux; mais outre que les rendements sont peu avantageux, le

chloroforme obtenu ainsi est souillé d'huiles chlorées, dont il est très-difficile de le débarrasser.

Le chloroforme pur est un liquide très-mobile, doué d'une odeur éthérée particulière, d'une saveur d'abord piquante, puis sucrée. Sa densité est de 1,48, c'est-à-dire à peu près une fois et demie celle de l'eau ; malgré sa densité élevée, la goutte de chloroforme ne pèse que 25 milligrammes, 20 gouttes pesant 50 centigrammes; cela provient de ce que la goutte du chloroforme est très-petite.

Il bout à 60°,8; il est rangé à tort parmi les substances inflammables, car il ne brûle que très-difficilement ; une mèche de coton imprégnée de chloroforme brûle avec une flamme rouge bordée de vert et très-fuligineuse. Il se dissout dans 100 fois son poids d'eau, à laquelle il communique sa saveur sucrée; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore, le brome, l'iode, les corps gras, et en général toutes les matières organiques riches en carbone. L'action prolongée du chlore le transforme en tétrachlorure de carbone CCl^4.

Dirigée dans un tube de verre ou de porcelaine chauffé au rouge, la vapeur de chloroforme se détruit en donnant du charbon et de l'acide chlorhydrique.

Bouilli avec une solution alcoolique de potasse, il se décompose avec formation de chlorure et de formiate de potassium,

$$CHCl^3 + 4KHO = 3KCl + CHO^2K + 2H^2O.$$

Chloroforme. Hydrate de potassium. Chlorure de potassium. Formiate de potassium. Eau.

Pur, il est insoluble dans l'acide sulfurique et ne se colore pas par le contact de cet agent; s'il noircit par l'acide sulfurique, c'est qu'il renferme des produits

étrangers qui peuvent agir fâcheusement sur l'économie. Il ne précipite l'azotate d'argent que s'il est souillé d'acide chlorhydrique laissé par une purification incomplète. Quelquefois il est mélangé d'alcool, soit par falsification, soit par suite d'une mauvaise préparation; dans ce cas, il devient laiteux quand on y ajoute de l'eau, et dégage de l'hydrogène par l'addition d'un morceau de sodium. Le chloroforme pur ne doit donc pas troubler la solution d'azotate d'argent, noircir par l'acide sulfurique, ou être attaqué par le sodium.

15. **Action physiologique du chloroforme.** — Le chloroforme, appliqué sur les muqueuses et même sur la peau revêtue de son épiderme, agit comme irritant. Il cause une cuisson vive accompagnée de rougeur et même de vésication. Étendu d'eau, il amène la rubéfaction, et consécutivement un certain degré d'anesthésie locale. Absorbé par les voies digestives, il produit des phénomènes d'ébriété; introduit dans la circulation par les voies respiratoires, il agit comme anesthésique puissant. Il porte son action tout à la fois sur le système nerveux et sur le sang avec lequel il est entraîné, et dont il empêche l'hématose; cette action sur le sang est moins profonde que celle qu'il exerce sur le système nerveux, car dans les cas de mort, celle-ci a lieu presque toujours par syncope, rarement par asphyxie.

Le chloroforme, usité comme révulsif et anesthésique local, est surtout employé comme anesthésique général dans un grand nombre d'affections douloureuses, ou pour les opérations chirurgicales; ses propriétés anesthésiques furent signalées, en 1847, par Flourens en France et Simpson en Angleterre.

Après l'absorption, le chloroforme se retrouve dans le sang, surtout dans le foie et la matière cérébrale; il

est éliminé avec toutes les sécrétions, même la sécrétion lactée.

Recherche du chloroforme dans le sang. -- Les organes des animaux empoisonnés par le chloroforme possèdent à un haut degré l'odeur de cet agent, lorsqu'il a été employé en quantité notable ; pour mettre sa présence hors de doute et le reconnaître surtout lorsqu'il n'existe qu'en faible proportion dans le sang, comme après l'ingestion du chloral, on a recours au procédé suivant : Le sang étant placé dans un ballon chauffé à 40° au bain-marie, on y dirige à l'aide d'un soufflet un courant d'air, qui en traversant le liquide se charge de vapeur de chloroforme, puis arrive dans un tube de verre vert porté au rouge à l'aide d'une grille à combustion (fig. 1). Les vapeurs de chloroforme à cette température se décomposent en produisant de l'acide chlorhydrique, qui se rend dans un verre à pied renfermant une solution d'azotate d'argent. La formation du précipité si caractéristique de chlorure d'argent indique la présence de l'acide chlorhydrique, et par conséquent celle du chloroforme. Ce mode opératoire est très-sensible, et permet de déceler l'existence de petites quantités de chloroforme dans le sang.

16. **Bromure de méthyle. Bromoforme.** — Au bromure de méthyle CH^3Br, liquide incolore qui bout environ à 13° correspond un dérivé bibromé $CHBr^3$, le bromoforme analogue du chloroforme. On prépare le bromoforme, en ajoutant du brome à une solution refroidie de potasse dans l'alcool méthylique. Lorsque le mélange commence à se colorer, on arrête l'opération; il se sépare une couche dense de bromoforme, qu'on décante, qu'on lave et qu'on rectifie sur le chlorure de calcium. C'est un liquide limpide, lourd, ressemblant au chloroforme; il n'a pas encore d'emploi. Il se décom-



FIG. 1. — Recherche du chloroforme.

pose comme le chloroforme, par une solution alcoolique bouillante de potasse, en donnant du bromure et du formiate de potassium.

17. **Iodure de méthyle. Iodoforme.** — L'iodure de méthyle CH^3I qui se prête plus facilement aux doubles décompositions que le chlorure, est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 43° et qu'on obtient en ajoutant peu à peu des fragments de phosphore à une solution d'iode dans l'alcool méthylique, et distillant au bain-marie le produit de la réaction.

L'iodure de méthyle biiodé ou iodoforme CHI^3 prend naissance toutes les fois que l'iode agit en présence d'un alcali sur un grand nombre de substances, esprit de bois, alcool, acétone, essence de térébenthine, etc.

Pour le préparer on ajoute une partie d'alcool et une partie d'iode à une solution de trois parties de carbonate de soude dans dix parties d'eau : on chauffe le mélange à 60°-80°, bientôt il se sépare de l'iodoforme. On le recueille, on ajoute de nouveau du carbonate de soude, de l'alcool, et on chauffe en faisant passer un courant de chlore, pour mettre en liberté l'iode qui était à l'état d'iodure de sodium, et qui réagissant sur l'alcool fournit un second précipité d'iodoforme.

L'iodoforme est en tables hexagonales jaunes, fusibles à 115°-120°; son odeur est forte et désagréable, il est insoluble dans l'eau. Comme il renferme 90 pour 100 de son poids d'iode, il a été préconisé à l'intérieur dans les affections où les iodiques sont prescrits; son usage ne s'est pas généralisé. On l'emploie fréquemment à l'extérieur, appliqué en poudre sur les chancres syphilitiques dont il amène rapidement la cicatrisation.

Les combinaisons que forme l'alcool méthylique avec

du chlore à la lumière diffuse ; c'est là le point intéressant de son histoire.

19. **Alcool** (*hydrate d'éthyle, alcool éthylique*) C^2H^6O.— Le radical éthyle C^2H^5 étant monoatomique peut se combiner à un groupe également monoatomique OH, résidu de l'eau H^2O, ou, ce qui revient au même, remplacer un atome d'hydrogène de l'eau.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Ce composé $C^2H^5,OH = C^2H^6O$, hydrate d'éthyle, n'est autre que l'alcool ordinaire.

L'alcool se forme dans l'acte dit de la fermentation par la transformation du glucose, ou des sucres qui peuvent se convertir en glucose. C'est au XIVe siècle qu'Arnaud de Villeneuve le retira du vin par distillation. Raymond Lulle fit connaître le moyen de rectifier l'alcool et de le concentrer par des distillations répétées sur le carbonate de potasse.

La synthèse totale en a été opérée de différentes manières ; le chlorure d'éthyle peut être transformé en alcool, et comme il s'obtient avec l'hydrure d'éthyle, qui lui-même dérive du gaz des marais, et que la synthèse de celui-ci a été faite à l'aide du sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré et du cuivre, on voit que l'alcool peut s'obtenir à l'aide des éléments de la nature minérale. — De même, le gaz éthylène C^2H^4, gaz oléfiant, une des parties constituantes du gaz d'éclairage, étant agité avec de l'acide sulfurique concentré, finit par s'y combiner ; le produit de la réaction qu'on appelle acide sulfovinique ou éthylsulfurique étant distillé avec de l'eau, se dédouble en acide sulfurique et en alcool qui passe à la distillation.

Ces réactions, qui montrent les ressources de la science

CHAPITRE II

ALCOOL ÉTHYLIQUE

Hydrure d'éthyle. — Alcool. — Fermentation. — Boissons fermentées. Alcoométrie.

18. **Hydrure d'éthyle.** C^2H^6 — L'hydrocarbure saturé C^2H^6 représente deux groupes CH^3 intimement soudés, puisqu'il provient de l'action du sodium sur l'iodure de méthyle :

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Sodium.}}{2Na} = \underset{\text{Iodure de sodium.}}{2NaI} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\ | \\ CH^3\end{matrix} = C^2H^6}.$$

En perdant un atome d'hydrogène, il constitue le radical éthyle $\begin{matrix}CH^3\\ | \\ CH^2\end{matrix} = C^2H^5$, monoatomique et qui caractérise la série éthylique.

L'hydrure d'éthyle prend également naissance dans l'action de l'eau sur le zinc-éthyle, composé qui se forme par l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2(C^2H^5I)} + \underset{\text{Zinc.}}{2Zn} = \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + \underset{\text{Iodure de zinc.}}{ZnI^2}$$

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^6} + \underset{\text{Oxyde de zinc.}}{ZnO}$$

C'est un gaz incolore, qui se transforme en chlorure d'éthyle ou éther chlorhydrique C^2H^5Cl par l'action

limètre de diamètre, qui semées dans un jus sucré, en présence de phosphates et de sels ammoniacaux, se développent et se multiplient; en même temps qu'a lieu ce développement, le glucose se détruit, et l'acide carbonique, l'alcool, apparaissent au sein du mélange. 94 parties de glucose sur 100 se dédoublent en alcool et acide carbonique suivant l'équation $C^6H^{12}O^6 = 2(C^2H^6O) + 2CO^2$.

Les six autres parties contribuent d'une part à fournir de la glycérine (3, 5), et de l'acide succinique (0, 6 environ), qui sont des termes constants de la fermentation alcoolique (Pasteur), d'autre part à nourrir la levûre qui augmente de poids et renferme plus de cellulose, dont elle a emprunté les éléments au sucre.

La transformation du glucose en alcool au contact de l'air est donc corrélative du développement de la levûre de bière, néanmoins celle-ci n'en est pas un agent indispensable. Si l'on abandonne dans une étuve du sucre de canne ou du glucose avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, en excluant l'air atmosphérique, on voit se produire de l'alcool, sans qu'à aucun autre moment de l'expérience, les globules de levûre se manifestent. (Berthelot.)

Tous les jus sucrés, renfermant du glucose ou un sucre transformable en glucose en même temps que des matières azotées, des phosphates, des sels ammoniacaux, étant soumis à une température de 25 à 30°, fournissent de l'alcool, de l'acide carbonique, en même temps que la levûre de bière y apparaît; tels sont les jus du raisin, de la betterave, de la canne à sucre, le moût obtenu par la saccharification de la fécule. Les liquides alcooliques qui en résultent, sont soumis à la distillation pour en retirer l'alcool. Les appareils à l'aide desquels on distille les alcools dans l'industrie

et dont la première idée est due à Edouard Adam, sont arrivés à un degré de perfection tel que par une seule distillation, on obtient de suite des alcools à 95 degrés centésimaux.

L'appareil de Laugier, très-employé dans le Midi pour la distillation des vins, se compose de deux chaudières, d'un rectificateur et d'un serpentin (fig. 2).

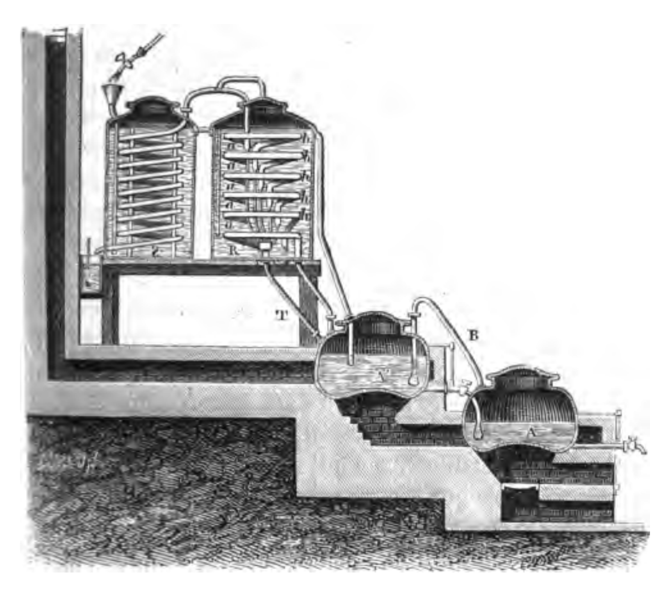


Fig. 2. — Appareil Laugier pour la distillation des liquides fermentés.

La première chaudière A, pleine du jus liquide à distiller, est chauffée directement par un foyer; elle est en communication avec une chaudière A′ également pleine de liquide, par un tube supérieur B et par un robinet. Cette chaudière A′ est chauffée par les gaz perdus du foyer et par la vapeur qui distille de A en A′

par le tube B. A la suite de la chaudière A′ se trouve le rectificateur R composé d'une caisse cylindrique renfermant un serpentin formé de six tronçons d'hélice *h*, reliés entre eux par de petits tubes *a*. La vapeur alcoolique aqueuse, montant de la chaudière A′ dans le rectificateur par le tube intermédiaire, arrive dans les tronçons d'hélice où les parties les plus aqueuses se condensent successivement dans chaque tronçon d'hélice *h* et retournent dans la chaudière par les petits tubes *a* et le tube F, tandis que la partie la plus volatile, l'alcool, traverse tout le serpentin sans se condenser, et arrive finalement dans le serpentin ordinaire S, où elle se condense. De cette façon, dans le rectificateur C les vapeurs alcooliques et aqueuses se scindent en partie en alcool qui distille, et en vapeurs plus aqueuses qui retournent dans la chaudière, et qui, renvoyées dans le rectificateur, s'y dépouillent des dernières traces d'alcool qu'elles renferment. D'autre part, le liquide alcoolique qui sert à alimenter l'appareil suit une marche inverse; envoyé dans le serpentin S, où il sert de réfrigérant, il passe de là, déjà chauffé, dans le cylindre du rectificateur où il s'échauffe de plus en plus par la chaleur que lui envoient les vapeurs aqueuses condensées dans l'hélice, et de là dans la chaudière A′. Quand le liquide de la chaudière A est complétement privé d'alcool, on le soutire, et l'on y fait parvenir le liquide de la chaudière A′ par le robinet intermédiaire. — Ce mode opératoire permet une grande économie de combustible, car toute la chaleur abandonnée par la condensation de l'alcool passe au vin qui va être distillé.

L'alcool le plus concentré qu'on obtienne par ces appareils renferme 90 à 95 centièmes d'alcool pur. La préparation de l'alcool absolu exige l'emploi de sub-

stances chimiques avides d'eau; à cet effet on laisse l'alcool pendant vingt-quatre heures en contact avec de la chaux vive, on le distille sur la chaux, puis on lui fait subir une nouvelle distillation après y avoir dissous quelques fragments de sodium.

On constate facilement la présence de l'eau dans l'alcool en y ajoutant du sulfate de cuivre anhydre; le sulfate de cuivre anhydre est blanc et possède la propriété de bleuir au contact de l'eau en reconstituant du sulfate de cuivre ordinaire; dans l'alcool absolu, il ne change pas de couleur.

20. L'alcool absolu est un liquide incolore, très-fluide, plus mobile que l'eau, d'une densité de 0,794 à 15°. Il bout à 78°. Sa saveur est âcre et brûlante, son odeur faible; il est très-inflammable. On n'a pu le solidifier à aucune température; à 100° au-dessous de zéro, il devient épais comme de l'huile. Il absorbe rapidement l'humidité de l'air, car il a une grande affinité pour l'eau : lorsqu'on le mêle à ce liquide, il y a élévation de température, et on constate après le refroidissement qu'il y a eu contraction. Le maximum de contraction a lieu par l'addition de 52,3 volumes d'alcool à 47,7 volumes d'eau à 15°; le mélange occupe 96,35 volumes au lieu de 100 volumes. Cette affinité de l'alcool pour l'eau est telle, qu'il l'enlève aux substances organisées avec lesquelles on le met en contact. Il coagule l'albumine, ce qui le rend propre à la conservation des pièces anatomiques; et c'est pour cette raison, qu'injecté dans les veines, il détermine la mort.

Il dissout un grand nombre de corps : des gaz, tels que l'oxygène, le cyanogène, l'acide carbonique, les hydrocarbures gazeux, qui sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau; des corps simples : l'iode, le brome, etc., les acides borique, phosphorique, les

acides organiques, la potasse, la soude, l'ammoniaque, la plupart des alcaloïdes; des sels, comme le perchlorure de fer, le bichlorure de mercure, l'iodure de potassium, de fer, l'iodure mercurique, quelques azotates, les essences, plusieurs résines, etc.

Sous l'influence des agents oxydants, il subit deux ordres de réaction : tout d'abord il perd 2 atomes d'hydrogène qui s'éliminent à l'état d'eau, en fournissant de l'aldéhyde (*alcool déshydrogéné*) :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

et si l'oxydation est plus énergique, les 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'oxygène pour former de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Chauffé avec de la chaux sodée, il fournit de l'acétate en dégageant de l'hydrogène :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{NaHO} = \underset{\text{Acétate de sodium.}}{C^2H^3O^2Na} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^4}$$

Les oxydants énergiques, comme l'acide chromique, le brûlent complétement en produisant de l'acide carbonique et de l'eau, et la réaction s'accomplit avec une énergie telle, que si l'on projette de l'alcool sur quelques cristaux d'acide chromique, l'excès d'alcool s'enflamme immédiatement; la réaction est la même avec l'acide chlorique.

L'acide azotique, à une douce chaleur, donne avec l'alcool, outre de l'aldéhyde et de l'acide acétique, de l'éther azoteux ou azotite d'éthyle.

L'alcool étant chauffé avec une solution d'azotate

d'argent ou d'azotate de mercure additionnée d'acide azotique, il y a une vive réaction, et il se dépose des précipités très-explosifs qui constituent le fulminate d'argent ou le fulminate de mercure (§ 79).

Distillé avec le chlorure de chaux, il fournit du chloroforme. Par l'action prolongée du chlore sur l'alcool absolu, on obtient le chloral C^2HCl^3O, qui représente de l'alcool dont 2 atomes d'hydrogène ont été enlevés à l'état d'acide chlorhydrique, et dont trois autres sont remplacés par 3 atomes de chlore (§ 49).

Chauffé avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ou avec les acides oxygénés, il donne des *éthers*, représentant les acides correspondants dont l'hydrogène basique est remplacé par l'éthyle C^2H^5 (§ 29).

Avec l'acide sulfurique, il forme, suivant les proportions du mélange et la température, soit de l'acide sulfovinique $SO^4HC^2H^5$, soit de l'éther $C^4H^{10}O$, soit du gaz éthylène C^2H^4.

Nous reviendrons sur ces diverses réactions de l'alcool en étudiant les corps auxquels elles donnent naissance.

L'alcool dissout le sodium, un atome de sodium remplaçant un atome d'hydrogène :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH} + \underset{\text{Sodium.}}{Na} = \underset{\text{Éthylate de sodinm.}}{C^2H^5,ONa} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H}$$

L'alcool, outre ses usages industriels et économiques, est très-employé pour la préparation de divers médicaments; chargé par macération ou lixiviation des principes actifs des substances médicamenteuses, il fournit les teintures alcooliques : celles-ci portent le nom d'alcoolats, quand l'alcool a été distillé avec les plantes fraîches,

21. **Boissons fermentées.** — VIN. — Le vin est le liquide obtenu par la fermentation du jus de raisin; on le prépare en foulant les raisins, les soumettant au pressoir et abandonnant le moût sucré à la fermentation spontanée dans des locaux dont la température ne doit pas être inférieure à 15 degrés. Après la fermentation, le vin s'éclaircit lentement, en déposant les matières étrangères qui le rendaient trouble, et qui constituent la lie. On le soutire, et quelque temps après on procède au collage, c'est-à-dire qu'on le bat avec du blanc d'œuf qui, se coagulant sous l'influence du tannin, forme un précipité floconneux insoluble, par lequel est entraînée la matière albuminoïde encore en suspension dans le liquide.

Pour préparer les vins rouges, il ne faut presser les raisins qu'après la fermentation; celle-ci doit s'opérer au contact de la pellicule du raisin, qui fournit la matière colorante, soluble seulement à la faveur de l'alcool.

Outre l'eau et l'alcool, le vin renferme des matières azotées et albuminoïdes, des matières colorantes, des matières grasses, de la glycérine, de l'acide succinique, de la crême de tartre, des sels minéraux, chlorures, phosphates, sulfates, du tannin, etc.; de plus, des substances volatiles, qui donnent au vin, les unes l'odeur vineuse propre à tous les vins, les autres le bouquet spécial qui caractérise les différents vins. La proportion d'alcool que renferment les vins est très-variable; ainsi le marsala contient 23,31 d'alcool absolu pour 100 volumes de vin; le tokai n'en renferme que 9 pour 100.

22. EAUX-DE-VIE. — Les eaux-de-vie sont des liqueurs renfermant 40 à 50 pour 100 d'alcool absolu, et qui proviennent de la distillation de jus fermentés. Outre l'alcool, elles contiennent des principes volatils divers en quantité si petite qu'on ne peut les isoler, et qui

impriment aux eaux-de-vie leurs propriétés particulières.

On distingue : les *eaux-de-vie de vin*, désignées d'une façon générique sous le nom de *cognac* ; les *eaux-de-vie de marc, de fécule, de betterave,* auxquelles des huiles essentielles communiquent un goût désagréable ; *le rhum* et le *tafia,* préparés aux Antilles, le premier avec le moût fermenté de la canne à sucre, le second avec les mélasses provenant de la fabrication du sucre ; l'*eau-de-vie de cerises noires* ou *kirsch*, provenant des cerises écrasées, fermentées et distillées avec le noyau ; le kirsch contient de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique; le *rack* des Orientaux, préparé par la saccharification et la fermentation du riz.

Les eaux-de-vie additionnées de sucre et aromatisées constituent les liqueurs de table.

23. **Bière.** — L'orge ne contient pas de principe sucré, mais lorsqu'elle a germé, elle renferme un principe particulier, amorphe, insoluble dans l'alcool, la *diastase* sous l'influence de laquelle l'amidon de l'orge peut être converti en glucose. La première opération de la fabrication de la bière consiste à étendre l'orge gonflée d'eau en couches minces à une température d'environ 15 degrés, l'orge ne tarde pas à germer, c'est là ce qu'on appelle *le maltage.* Comme l'humidité et la température nécessaires au maltage se rencontrent surtout au printemps, les bières maltées à cette époque sont regardées comme supérieures; on les désigne sous le nom de *bières de mars.* Lorsque le germe a atteint les 2/3 de la longueur des grains d'orge, on arrête la germination en séchant le grain à l'étuve ; puis on le délaye dans l'eau à 60 degrés où sous l'influence de la diastase l'amidon se change en glucose. Ce jus sucré, ce moût est soumis à l'ébullition avec du houblon, qui non-seule-

ment lui communique son goût amer et aromatique, mais encore lui donne la propriété de se conserver. Le moût houblonné étant concentré et refroidi est additionné de levûre de bière provenant d'opérations antérieures, et à l'aide laquelle la fermentation s'établit. On se procure la levûre de bière en recueillant les écumes, et les exprimant dans des sacs.

La bière contient de l'eau, de l'alcool, de l'acide carbonique, de la dextrine, du glucose non fermenté, une matière azotée albuminoïde et des sels minéraux; sa richesse alcoolique est faible, environ 3 pour 100 d'alçool absolu. Les parties solubles de la bière sont appelées *Extrait de malt;* il en existe 5 à 8 pour 100.

24. Action physiologique de l'alcool. — Appliqué sur la peau dépouillée de l'épiderme, l'alcool, suivant son degré de concentration, amène une sensation de brûlure plus ou moins forte, suivie d'un état inflammatoire qui le fait employer pour modifier la surface des plaies de mauvaise nature. Introduit dans la circulation, il produit l'ivresse en stimulant les centres nerveux, et occasionne en même temps des symptômes d'asphyxie.

Que devient l'alcool dans l'organisme? D'après quelques observateurs, il serait entièrement éliminé par la respiration et la sécrétion cutanée; mais pour mettre hors de doute une telle opinion, il faudrait retrouver dans les sécrétions la totalité de l'alcool ingéré, ce qui n'a pas été fait. Il semble que l'alcool est éliminé en partie sans altération, et que l'autre portion s'oxyde en fournissant de l'aldéhyde et de l'acide carbonique. La respiration des ivrognes a une odeur manifeste d'aldéhyde; d'autre part, la formation rapide d'acide carbonique dans le sang expliquerait les symptômes d'asphyxie causés par l'absorption de l'alcool.

25. **Alcoométrie.** — Lorsqu'un liquide ne renferme que de l'eau et de l'alcool, on en connaît la richesse en alcool absolu en en prenant la densité, à l'aide d'un aréomètre. Gay-Lussac a imaginé un aréomètre ou alcoomètre, dit alcoomètre centésimal, gradué de telle sorte que chaque degré indique immédiatement en centièmes le volume d'alcool absolu contenu dans le liquide. Si l'alcoomètre plongé dans un liquide alcoolique, à la température de 15° affleure au chiffre 85, par exemple, c'est que le liquide examiné contient 85 pour 100 en volume d'alcool absolu. L'indication n'est exacte qu'à 15°, température à laquelle l'alcoomètre a été gradué, mais comme il est difficile de ramener exactement à 15° la température du liquide, on a recours à des tables de correction indiquant le degré exact de la richesse alcoolique à toutes les températures et pour tous les degrés de l'alcoomètre. On peut se dispenser de l'emploi de ces tables, à l'aide de la formule de correction donnée par Francœur. Soit d le nombre de degrés indiqué par l'alcoomètre immergé dans le liquide, soit t le nombre de degrés de température au-dessus ou au-dessous de 15° on trouve le degré que marquerait l'alcoomètre à 15°, en multipliant t par 0,4 et ajoutant le produit au degré lu sur l'alcoomètre, si l'on opère au-dessus de 15°; en le retranchant si l'on opère au-dessous de cette température. Par exemple, un esprit marque 82° à la température de 10°, quelle est sa richesse réelle, ou, en d'autres termes, quel degré x marquerait-il à la température de 15° ? En appliquant la formule $x = d$ plus ou moins $t \times o, 4$, on aura :

$$x = 82 + 5° \times 0,4 = 84°,$$

5 étant la différence entre 10° et 15°. Si, au contraire,

on cherche la richesse d'un alcool qui marque 88° à 22° centésimaux, on a :

$$x = 88^\circ - 7^\circ \times 0{,}4 = 85^\circ{,}2.$$

7° étant la différence entre 22°, température à laquelle on opère, et 15°, température à laquelle doit être ramenée l'observation.

Les boissons fermentées non distillées, comme le vin, la bière, le cidre, renferment en solution des principes solides qui en font varier la densité; aussi ne peut-on pas déterminer directement leur richesse au moyen de l'alcoomètre. Pour éviter l'influence des corps en solution, on distille le liquide à moitié, on prend le degré alcoométrique du produit distillé qui renferme tout l'alcool primitivement contenu dans le liquide, et l'on divise par deux le degré observé.

On se servait autrefois de l'aréomètre de Cartier, qui marque zéro dans l'eau pure, et 44° dans l'alcool absolu : ses indications sont quelquefois employées dans le commerce. 33° Cartier correspondent à 84° de l'alcoomètre de Gay-Lussac; et 40° Cartier à 95°.

CHAPITRE III

ÉTHERS ÉTHYLIQUES

Éther ordinaire. — Théorie de l'éthérification. — Éthers mixtes. — Éthers éthyliques. — Propriétés générales des éthers. — Mercaptan.

26. **Éther ordinaire** (*oxyde d'éthyle*) $C^4H^{10}O$. — Ce composé, appelé communément et à tort éther sulfurique, est analogue à l'oxyde de méthyle; il représente une molécule d'eau, dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par deux fois le radical éthyle C^2H^5 :

$$\underset{\text{Eau.}}{H^2O.} \qquad \underset{\text{Éther.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = C^4H^{10}O.}$$

Il prend naissance dans l'action à 140° de l'acide sulfurique sur l'alcool. Le procédé opératoire consiste à chauffer dans une cornue un mélange de 9 parties d'acide sulfurique concentré et de 5 parties d'alcool à 90°, et à faire arriver dans ce mélange maintenu entre 140 et 145° un filet continu d'alcool, réglé de manière à ce que le liquide de la cornue reste en ébullition, en occupant le même niveau. Dans le récipient soigneusement refroidi, il passe un mélange d'eau, d'éther et d'un peu d'alcool (fig. 3). Lorsqu'une partie d'acide sulfurique a éthérifié 60 parties d'alcool, il commence à noircir, et dégage de petites quantités d'acide sul-

fureux. L'éther recueilli dans le récipient est décanté, lavé avec un lait de chaux pour enlever l'acide sulfureux, puis avec de l'eau pure, et finalement rectifié au bain-marie à plusieurs reprises sur le chlorure de calcium.



Fig. 3. — Préparation de l'éther ordinaire.

La molécule de l'éther renfermant $C^4H^{10}O$, et celle de l'alcool C^2H^6O, on voit que l'éther prend naissance ...straction des éléments d'une molécule d'eau ...lécules d'alcool :

CH^3,ONa	+	C^2H^5I	=	$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	+	NaI
Alcool méthylique sodé		Iodure d'éthyle.		Oxyde de méthyle et d'éthyle.		Iodure de sodium.
C^2H^5,ONa	+	$C^5H^{11}I$	=	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$	+	NaI
Alcool sodé.		Iodure d'amyle.		Oxyde d'amyle et d'éthyle.		Iodure de sodium.

Un grand nombre de ces éthers mixtes sont connus; ils sont sans usage.

L'éther ordinaire et les éthers mixtes dérivant de deux molécules d'alcool moins une molécule d'eau, peuvent directement ou indirectement reprendre les éléments de l'eau et régénérer les alcools :

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	+	H^2O	=	$2(C^2H^6O)$		
Éther.		Eau.		Alcool.		
$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	+	H^2O	=	$C^5H^{12}O$	+	C^2H^6O
Éther éthyl-amylique.		Eau.		Alcool amylique.		Alcool éthylique.

29. **Éthers éthyliques.** — Les éthers éthyliques résultent de la combinaison des acides avec l'alcool, combinaison qui s'effectue avec élimination d'une ou de plusieurs molécules d'eau.

Avec les acides monobasiques, c'est-à-dire qui n'ont qu'un atome d'hydrogène remplaçable par un métal, la combinaison a lieu par l'addition d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide, et séparation d'une molécule d'eau

C^2H^5,OH	+	HCl	=	C^2H^5Cl	+	H^2O
Alcool.		Acide chlorhydrique.		Chlorure d'éthyle.		Eau.
C^2H^5,OH	+	$C^2H^4O^2$	=	$C^2H^3O^2,C^2H^5$	+	H^2O
Alcool.		Acide acétique.		Acétate d'éthyle.		Eau.

Avec les acides polybasiques, la réaction se passe

transforme en éther, en mettant encore l'acide sulfurique en liberté, lequel réagit sur l'alcool, et ainsi de suite; c'est un cercle continu de décompositions et de recompositions successives. D'après cette théorie, l'acide éthylsulfurique qui existe dans la cornue au commencement de l'opération n'est pas le même que celui qui s'y trouve à un autre moment. Ce fait important a été prouvé par Williamson de la manière suivante : on dissout dans l'acide sulfurique de l'alcool amylique $C^5H^{12}O$, il se forme de l'acide amylsulfurique analogue à l'acide sulfovinique :

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{C^5H^{11},OH} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Acide amyl-sulfurique.}}{SO^4H,C^5H^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

On introduit cet acide amylsulfurique dans la cornue de l'appareil à préparer de l'éther et l'on y fait arriver un filet continu d'alcool, en chauffant à 140° : l'alcool décompose l'acide amylsulfurique avec production d'un oxyde mixte d'amyle et d'éthyle, qui passe à la distillation et avec régénération d'acide sulfurique :

$$\underset{\text{Acide amyl-sulfurique.}}{SO^4H,C^5H^{11}} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Oxyde d'amyle et d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Puis l'alcool continuant à arriver au contact de l'acide sulfurique, il se fait de l'acide éthylsulfurique et subséquemment de l'éther ordinaire $C^4H^{10}O$, et si l'on interrompt l'opération, on constate que dans la cornue il ne reste que de l'acide éthylsulfurique, et non plus de l'acide amylsulfurique, qui s'y trouvait au début de la réaction. Cette expérience ne laisse aucun doute sur le

mode de production de l'éther par l'acide sulfurique.

L'éther prend encore naissance dans d'autres conditions :

1° Quand on chauffe l'alcool avec l'acide phosphorique, l'acide arsénique, le chlorure de zinc.

2° Par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure d'éthyle (Wurtz) :

$$2(C^2H^5I) + Ag^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2AgI$$

Iodure d'éthyle.	Oxyde d'argent.	Éther.	Iodure d'argent.

3° Par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de sodium ou alcool sodé :

$$C^2H^5,ONa + C^2H^5I = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + NaI$$

Alcool sodé.	Iodure d'éthyle.	Éther.	Iodure de sodium.

L'éther pur est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur spéciale, caractéristique; il est plus léger que l'eau : sa densité est de 0,723 à 12°; vingt gouttes d'éther pèsent 0gr,26; il bout à 35° sous la pression normale. A 31° au-dessous de 0°, il se concrète en lames blanches.

L'eau en dissout un dixième de son volume; réciproquement l'éther dissout un peu d'eau, 1/36 seulement; il se mélange en toutes proportions à l'alcool et à l'esprit de bois. Il dissout les corps gras, les huiles, les résines, l'iode, le brome, des sels minéraux : chlorure de fer, chlorure mercurique, chlorure d'or, azotate de mercure. Il est très-combustible; sa vapeur est excessivement inflammable, très-dense, et gagne très-rapidement les parties inférieures de l'atmosphère, aussi ne doit-on pas manier de l'éther dans des appartements

où existe un foyer, même à une grande distance. Cette vapeur dans les lieux clos forme avec l'air un mélange détonant; il est prudent de ne pas pénétrer avec une lumière dans les lieux où l'on conserve des quantités notables d'éther.

27. ACTION DE L'ÉTHER SUR L'ORGANISME. — Comme toutes les substances qui se réduisent en vapeur à une température peu élevée, l'éther appliqué sur la peau produit une réfrigération qui peut aller jusqu'à l'anesthésie locale. Introduit dans les voies digestives, il amène une excitation suivie de sédation qui le fait prescrire journellement contre la gastralgie, la crampe d'estomac, l'hépatalgie, etc.

Lorsqu'il pénètre dans la circulation par les voies respiratoires, il occasionne d'abord des phénomènes d'ébriété, bientôt suivis de symptômes d'engourdissement et de stupeur; au bout de six à huit minutes, l'anesthésie générale est ordinairement obtenue. Les propriétés anesthésiques de l'éther et son emploi dans les opérations chirurgicales ont été indiqués par Jackson en 1847.

28. **Éthers mixtes** — Puisque l'oxyde d'éthyle est formé par un atome d'oxygène saturé par deux radicaux éthyle C^2H^5, on comprend l'existence de composés dans lesquels les radicaux alcooliques sont différents. Ces corps sont des oxydes mixtes ou éthers mixtes, tels sont : l'oxyde d'amyle et d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, dont nous avons parlé plus haut, l'oxyde de méthyle et d'éthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, etc. Ces éthers mixtes s'obtiennent facilement par l'action d'un iodure de radical alcoolique sur un alcool sodé, ainsi :

$$CH^3,ONa + C^2H^5I = \left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + NaI$$

Alcool méthylique sodé. Iodure d'éthyle. Oxyde de méthyle et d'éthyle. Iodure de sodium.

$$C^2H^5,ONa + C^5H^{11}I = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + NaI$$

Alcool sodé. Iodure d'amyle. Oxyde d'amyle et d'éthyle. Iodure de sodium.

Un grand nombre de ces éthers mixtes sont connus; ils sont sans usage.

L'éther ordinaire et les éthers mixtes dérivant de deux molécules d'alcool moins une molécule d'eau, peuvent directement ou indirectement reprendre les éléments de l'eau et régénérer les alcools :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + H^2O = 2(C^2H^6O)$$

Éther. Eau. Alcool.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + H^2O = C^5H^{12}O + C^2H^6O$$

Éther éthyl-amylique. Eau. Alcool amylique. Alcool éthylique.

29. **Éthers éthyliques.** — Les éthers éthyliques résultent de la combinaison des acides avec l'alcool, combinaison qui s'effectue avec élimination d'une ou de plusieurs molécules d'eau.

Avec les acides monobasiques, c'est-à-dire qui n'ont qu'un atome d'hydrogène remplaçable par un métal, la combinaison a lieu par l'addition d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide, et séparation d'une molécule d'eau

$$C^2H^5,OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$$

Alcool. Acide chlorhydrique. Chlorure d'éthyle. Eau.

$$C^2H^5,OH + C^2H^4O^2 = C^2H^3O^2,C^2H^5 + H^2O$$

Alcool. Acide acétique. Acétate d'éthyle. Eau.

Avec les acides polybasiques, la réaction se passe

entre une molécule d'acide et *n* molécules d'alcool, moins *n* molécules d'eau :

$$PhO^4H^3 + C^2H^5,OH = PhO^4\left\{\begin{matrix}H^2\\C^2H^5\end{matrix}\right. + H^2O$$

Acide phosphorique. — Alcool. — Phosphate monoéthylique.

$$PhO^4H^3 + 2(C^2H^5,OH) = PhO^4\left\{\begin{matrix}H\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Phosphate diéthylique.

$$PhO^4H^3 + 3(C^2H^5,OH) = PhO^4(C^2H^5)^3 + 3H^2O$$

Phosphate triéthylique

A chaque acide polybasique correspond donc, avec le même alcool, un nombre d'éthers égal au nombre d'atomes d'hydrogène basique.

On voit, à l'inspection des formules précédentes, que les éthers peuvent également être considérés comme résultant du remplacement de l'hydrogène basique de l'acide par le radical monoatomique éthyle C^2H^5. Les éthers dérivés des acides monobasiques sont neutres (chlorure d'éthyle, acétate d'éthyle); ceux qui proviennent des acides polybasiques sont acides, lorsque tous les atomes d'hydrogène basique ne sont pas remplacés par l'éthyle. Ainsi le phosphate monoéthylique est l'acide éthylphosphorique, le phosphate diéthylique est l'acide diéthylphosphorique; le phosphate triéthylique est neutre, l'acide phosphorique étant un acide tribasique.

Les éthers obtenus avec les hydracides, tels que le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl, le bromure C^2H^5Br sont quelquefois appelés simples, tandis qu'on nomme éthers composés ceux qui, provenant d'acides oxygénés comme l'acide acétique, renferment de l'oxygène au nombre de leurs éléments : acétate d'éthyle $C^2H^3O^2, C^2H^5$. Mais il n'y a pas lieu de conserver une telle distinction, le

mode de génération des uns et des autres étant identique.

Les éthers peuvent s'obtenir directement en chauffant l'acide et l'alcool, mais inversement lorsqu'on les chauffe à une température élevée avec un excès d'eau, ils se dédoublent en régénérant l'acide et l'alcool; ainsi l'acétate d'éthyle maintenu à 100° avec de l'eau donne de l'acide acétique et de l'alcool :

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{C^2H^3O^2,C^2H^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

D'autre part, l'éther acétique se formant dans l'action de l'acide acétique sur l'alcool, avec élimination d'eau, suivant l'équation inverse

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O^2,H} = \underset{\text{Éther acétique.}}{C^2H^3O^2,C^2H^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

il y a dans la production des éthers deux réactions en sens contraire qui tendent à se contre-balancer, et à l'inspection de ces deux équations, elles paraissent contradictoires; mais il faut tenir compte de l'influence des masses mises en présence, et qui déterminent, suivant leurs rapports, la réaction dans un sens ou dans un autre.

En effet, l'alcool étendu d'eau étant chauffé avec de l'acide acétique, ne donne pas lieu à la formation d'éther acétique. Celui-ci prend naissance au contraire avec de l'alcool absolu et de l'acide acétique pur $C^2H^4O^2$, en même temps qu'il se produit de l'eau; mais celle-ci réagit à son tour sur l'éther formé, et il arrive un moment où les différentes forces en jeu s'équilibrent, et où l'éthérification s'arrête, alors que tout l'alcool et l'acide ne sont pas transformés. Il y a donc une limite à l'éthérification dans l'action réciproque des acides

et des alcools. Aussi, pour arriver à leur transformation totale en éthers, emploie-t-on des procédés indirects, dans lesquels on élimine l'influence de l'eau. Les plus usités sont les suivants :

1° On distille l'acide qu'on veut éthérifier avec l'alcool et l'acide sulfurique (on remplace souvent l'acide par son sel de soude, qui est décomposé par l'excès d'acide sulfurique).

2° On dissout l'acide dans l'alcool, et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique; puis on distille, quand l'alcool est saturé de gaz chlorhydrique.

3° On fait réagir l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, de plomb, de potassium ou de sodium de l'acide :

$$\underset{\text{Acétate de sodium.}}{C^2H^3O^2Na} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O,C^2H^5} + \underset{\text{Iodure de sodium.}}{NaI}$$

Les éthers chauffés avec de l'eau peuvent, avons-nous dit, s'en assimiler les éléments et régénérer l'alcool et l'acide primitifs. Ce dédoublement, difficile pour certains éthers, se produit plus sûrement par l'action des alcalis; l'alcool est mis en liberté, et l'acide se trouve à l'état de sel alcalin :

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O^2,C^2H^5} + \underset{\text{Soude.}}{NaOH} = \underset{\text{Acétate de sodium.}}{C^2H^3O^2Na} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Ce phénomène de décomposition des éthers par les alcalis porte le nom de *saponification.*

Tout ce que nous venons de dire des éthers éthyliques, mode de génération, dédoublement, procédés d'obtention est général, et s'applique à tous les éthers des alcools monoatomiques, c'est-à-dire aux éthers des alcools qui représentent comme l'hydrate d'éthyle, une molécule d'eau dont un atome d'hydrogène est remplacé par un radical monoatomique.

Des faits qui précèdent, nous voyons qu'il y a deux espèces d'éthers :

1° Les éthers proprement dits, comme l'oxyde d'éthyle ou éther ordinaire $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, l'éther amyléthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$, dérivés de deux molécules d'alcools monoatomiques, moins une molécule d'eau.

2° Les éthers dérivés d'acides, et provenant de l'action d'une molécule d'acide sur n molécules d'alcool, avec élimination de n molécules d'eau, n étant égal à 1 avec les acides monobasiques, à 1 ou 2 avec les acides bibasiques, à 1, 2 ou 3 avec les acides tribasiques.

Tous ont pour caractère commun, pour propriété essentielle de pouvoir se dédoubler, dans certaines circonstances, en fixant de l'eau et régénérant une ou plusieurs molécules d'alcools.

Les éthers éthyliques provenant d'acides organiques seront décrits avec les acides eux-mêmes; nous ne ferons ici que l'histoire des plus importants des éthers éthyliques à acides minéraux.

30. **Chlorure d'éthyle** (*éther chlorhydrique*) C^2H^5Cl. On sature l'alcool de gaz chlorhydrique, on abandonne le mélange vingt-quatre heures à lui-même, puis on le distille; il se dégage du gaz chlorhydrique et du chlorure d'éthyle qu'on fait passer dans un flacon laveur renfermant une solution alcaline, et dont la température doit être supérieure à 15°, pour qu'en fixant l'acide chlorhydrique, il ne retienne pas le chlorure d'éthyle qui bout à 11°. Le chlorure d'éthyle traverse ensuite un tube rempli de fragments de chlorure de calcium qui le déshydrate, et il est recueilli dans un récipient soigneusement refroidi.

Au-dessous de 11°, le chlorure d'éthyle est un liquide

inverse, de manière à permettre aux vapeurs de refluer dans le ballon. On chauffe : les vapeurs d'alcool s'élèvent dans l'allonge, y dissolvent une petite quantité d'iode, se condensent et retombent dans le ballon entraînant ainsi un peu d'iode, qui, rencontrant l'alcool et le phosphore, se transforme en iodure d'éthyle; l'action se fait ainsi lentement et progressivement. Lorsque les vapeurs qui se condensent retombent incolores, c'est qu'il n'y a plus d'iode dans l'allonge, et l'opération est terminée. On distille alors au bain-marie pour recueillir l'iodure d'éthyle, on le lave à l'eau pour lui enlever l'excès d'alcool, et on le sèche sur le chlorure de calcium.

L'iodure d'éthyle récemment préparé est un liquide incolore, d'une odeur éthérée; il se colore en brun par suite d'une décomposition partielle et de mise en liberté d'un peu d'iode. Il est presque deux fois aussi dense que l'eau (1,975); il bout à 72°. Tandis que le chlorure et le bromure d'éthyle ne décomposent les sels d'argent qu'à une température élevée, il agit facilement sur eux, souvent à froid, en produisant de l'iodure d'argent et des éthers, ainsi :

$$\underset{\text{Acétate d'argent.}}{C^2H^3O^2Ag} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = \underset{\text{Éther acétique.}}{C^2H^3O^2,C^2H^5} + \underset{\text{Iodure d'argent.}}{AgI}$$

Avec l'oxyde d'argent, il donne de même de l'iodure d'argent et de l'oxyde d'éthyle ou éther ordinaire. C'est donc un agent précieux, puisqu'il permet de remplacer dans les sels d'argent le métal par de l'éthyle, et de fournir ainsi les éthers (Wurtz); il réagit également, mais avec moins de rapidité sur les sels de sodium, de potassium, de plomb, etc. L'acétate de potassium chauffé à 100° avec l'iodure d'éthyle fournit de l'éther acétique et de l'iodure de potassium.

Lorsque dans des conditions convenables l'iodure d'éthyle est chauffé avec certains métaux, il se produit un iodure métallique, et le groupe *éthyle* C^2H^5 se combine à une autre portion du métal employé :

$$2(C^2H^5I) + Zn^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn + ZnI^2$$

Iodure d'éthyle. Zinc. Zinc-éthyle. Iodure de zinc.

Ces combinaisons des métaux et des groupes hydrocarbonés sont appelées organo-métalliques (§ 45).

Chauffé en vases clos avec de l'ammoniaque, l'iodure d'éthyle donne des iodhydrates d'ammoniaques composées :

$$C^2H^5I + AzH^3 = C^2H^5,AzH^2,HI$$

Iodure d'éthyle. Ammoniaque. Iodhydrate d'éthylamine.

(Voy. *Ammoniaques composées*, § 44.)

Cette propriété de l'iodure d'éthyle d'entrer facilement en réaction, de réagir sur les sels, l'ammoniaque, les métaux pour introduire le radical alcoolique C^2H^5, appartient également aux autres iodures de radicaux alcooliques; aussi ces iodures alcooliques sont-ils d'un fréquent usage dans les recherches de laboratoire.

33. **Azotite d'éthyle** (*éther azoteux*) $AzO^2.C^2H^5$. — Cet éther fut découvert en 1681 par Kunkel; le procédé qu'il employa est dangereux. Il est plus avantageux de chauffer de l'acide azotique avec de l'amidon, et de diriger les vapeurs nitreuses dans un flacon renfermant 2 parties d'alcool à 85° et 1 partie d'eau. Le flacon est entouré d'eau froide, et est en communication avec un récipient bien refroidi.

L'éther azoteux ou nitreux est un liquide jaunâtre, d'une odeur de pomme de reinette, entrant en ébullition déjà à 18°. Il est d'une conservation difficile, surtout

lorsqu'il est humide. L'eau chaude le décompose immédiatement, avec production d'alcool, d'acide azotique et de bioxyde d'azote : il se dissout dans l'alcool en toutes proportions.

L'éther nitreux est quelquefois employé en médecine ; pour l'usage, on le mélange à son poids d'alcool, c'est là l'éther nitreux alcoolisé, ce que les anciens pharmacologistes appelaient *l'esprit de nitre dulcifié*. On prescrit ce mélange à la dose de 30 grammes comme diurétique ; il dissout très-bien le copahu et sert à l'administration de ce médicament. Il est peu usité en France.

34. **Azotate d'éthyle** (*éther azotique*, *éther nitrique*) $AzO^3C^2H^5$. — On chauffe doucement un mélange de un volume d'acide azotique d'une densité de 1,40 et deux volumes d'alcool à 90°, auquel on a ajouté 1 ou 2 grammes d'azotate d'urée pour détruire les vapeurs nitreuses qui donneraient de l'azotite d'éthyle. Au liquide distillé, on ajoute de l'eau ; il se sépare une couche dense d'éther nitrique, qu'on lave avec une solution alcaline, qu'on fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium pour le déshydrater, et qu'on rectifie. Ce composé bout à 86° ; il est bon de n'en préparer que 100 ou 150 grammes à la fois, car sa vapeur étant surchauffée, détone violemment.

Chauffé avec de l'ammoniaque, il donne de l'azotate d'ammoniaque, et une ammoniaque composée, l'éthylamine :

$$\underset{\text{Ether nitrique.}}{AzO^3C^2H^5} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2(AzH^3)} = \underset{\text{Ethylamine.}}{C^2H^5,AzH^2} + \underset{\text{Azotate d'ammonium.}}{AzO^3AzH^4}$$

35. **Acide éthyl-sulfurique** (*acide sulfovinique*) $SO^4HC^2H^5$. — L'acide sulfurique étant ajouté à de l'al-

cool refroidi se dissout avec formation d'acide sulfovinique :

$$SO^4H^2 + C^2H^5,OH = SO^4\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right. + H^2O$$

Acide sulfurique. — Alcool. — Acide sulfovinique. — Eau.

La solution acide qui contient un excès d'acide sulfurique est saturée par la baryte ; le sulfate de baryte insoluble se précipite, tandis que le sulfovinate reste en solution ; on les sépare par la filtration, et à la solution de sulfovinate, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique. La baryte se précipite à l'état de sulfate, et la liqueur ne renferme plus en solution que de l'acide sulfovinique.

Cet acide est peu stable, car par la simple ébullition de sa solution aqueuse, il se dédouble en alcool et en acide sulfurique. Chauffé à 140° avec de l'alcool il donne de l'éther ou oxyde d'éthyle, comme nous l'avons vu, et l'acide sulfurique est régénéré. Il donne des sels bien définis ; les sulfovinates sont solubles et inaltérables à l'air ; comme l'acide lui-même, ils se décomposent par l'ébullition de leur solution aqueuse en sulfates, acide sulfurique et alcool :

$$2\left(SO^4\left\{\begin{matrix} Na \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.\right) + 2H^2O = SO^4Na^2 + 2(C^2H^6O) + SO^4H^2$$

Sulfovinate de soude. — Eau. — Sulfate de soude. — Alcool. — Acide sulfurique.

36. **Sulfate d'éthyle** $SO^4(C^2H^5)^2$. — Cet éther résulte de la substitution de deux groupes C^2H^5 aux deux atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique SO^4H^2. On le prépare en dirigeant dans l'éther bien refroidi des vapeurs d'acide sulfurique anhydre SO^3. Il est liquide, neutre, oléagineux, peu stable, facilement décomposé par l'eau en alcool et acide sulfurique. De petites quantités de

ce corps se produisent dans la préparation de l'éther, et se rencontrent dans les résidus de l'opération; il y prend naissance en vertu de l'équation,

$$\underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4H,C^2H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH} = \underset{\text{Sulfate d'éthyle.}}{SO^4(C^2H^5)^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O},$$

Mais cette réaction est secondaire, et ne se produit que sur peu de matière. On sait en effet que l'action principale de l'alcool sur l'acide sulfovinique a lieu dans un autre sens pour donner de l'éther,

$$\underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4H,C^2H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH} = \underset{\text{Éther (oxyde d'éthyle).}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2}$$

Nous n'avons parlé de ce corps que pour citer un éther dérivant d'un acide polybasique : nous passerons sous silence les autres éthers de l'éthyle à acides minéraux, phosphates, borates, silicates.

37. **Mercaptan** (*sulfhydrate d'éthyle*) $C^2H^6S = C^2H^5,SH$. On sait que le soufre, dans un certain nombre de composés, manifeste les mêmes affinités que l'oxygène, et peut lui être comparé; l'hydrogène sulfuré H^2S formé de 2 volumes d'hydrogène et d'un volume de vapeur de soufre est analogue à l'eau H^2O formée de 2 volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène. Le soufre peut également remplacer l'oxygène dans l'alcool : le composé $C^2H^6S = C^2H^5,SH$ sulfhydrate d'éthyle est une sorte d'alcool sulfuré.

Le sulfhydrate d'éthyle se produit par l'action d'un courant de chlorure d'éthyle sur une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium,

$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle,}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Sulfhydrate de potassium}}{KHS} = \underset{\text{Sulfhydra d'éthyle,}}{C^2H^5,SH} + \underset{\text{Chlorure potassium,}}{KCl}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 36°, d'une odeur fétide, rappelant celle des oignons ; quoique neutre aux papiers réactifs, il fait la double décomposition avec quelques oxydes, et les combinaisons métalliques qu'il forme sont analogues aux sels. Sa réaction caractéristique est celle qu'il exerce sur l'oxyde de mercure, avec lequel il donne immédiatement un corps blanc cristallisé,

$$\underset{\text{Sulfhydrate d'éthyle.}}{2(C^2H^5,SH)} + \underset{\text{Oxyde mercurique.}}{HgO} = \underset{\text{Mercaptide mercurique.}}{(C^2H^5S)^2Hg''} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$ (1)

Cette propriété a fait donner au sulfhydrate d'éthyle le nom de *mercaptan* (*mercurium captans*).

De même que le sulfhydrate d'éthyle correspond à l'alcool, de même à l'éther ordinaire $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ correspond un *sulfure d'éthyle* $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}S$, liquide incolore, d'une odeur désagréable, bouillant à 91° et produit par l'action du chlorure d'éthyle sur le sulfure de potassium K^2S,

$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{2(C^2H^5Cl)} + \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S} = \underset{\text{Sulfure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2KCl}$$

A tous les alcools correspondent des mercaptans, et des sulfures de radicaux alcooliques.

(1) Le mercure est un élément diatomique ; aussi prend-il la place de deux atomes d'hydrogène dans deux molécules de sulfhydrate d'éthyle, qu'il soude ensemble.

CHAPITRE IV

ALCOOLS (suite). — AMMONIAQUES COMPOSÉES. — RADICAUX ORGANO-MÉTALLIQUES.

Alcools homologues de l'hydrate de méthyle. — Alcool cétylique, ou éthal. — Blanc de baleine. — Cires. — Propriétés générales des alcools. — Ammoniaques composées. — Radicaux organo-métalliques.

38. **Alcools** $C^nH^{2n+2}O$. — Aux hydrocarbures homologues de l'hydrure de méthyle, correspondent des alcools homologues de l'hydrate de méthyle CH^4O, rangés par suite sous la formule $C^nH^{2n+2}O$, et différant d'un terme à l'autre par plus ou moins CH^2.

La série des hydrocarbures saturés aujourd'hui connus comprend seize termes, depuis l'hydrure de méthyle CH^4, jusqu'à l'hydrure d'hexadécyle $C^{16}H^{34}$, existant tous dans les pétroles d'Amérique; plusieurs de ces termes comprennent divers carbures isomères, dans lesquels l'isomérie résulte de la position différente des atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule (1).

(1) Ainsi, on comprend qu'il puisse exister deux hydrures de butyle isomères ainsi constitués : l'un de ces hydrocarbures étant $CH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. = C^4H^{10}$, dans lequel un atome de carbone a ses quatre atomicités saturées, l'une par un atome d'hydrogène, les trois autres par les groupes CH^3; l'autre hydrocarbure étant $\begin{matrix}CH^2(CH^3)\\ \vert \\ CH^2(CH^3)\end{matrix} = C^4H^{10}$.

Ces isoméries dans les hydrocarbures font concevoir l'existence d'alcools isomères. Le nombre des composés isomères possibles augmente avec la complication de la molécule.

Tous les alcools possibles correspondant aux hydrocarbures connus n'ont pas été isolés, mais la théorie fait prévoir leurs formules, et même une partie de leurs propriétés. On connaît aussi des alcools dont les hydrocarbures saturés correspondants ne sont pas encore préparés.

Une grande partie des alcools $C^nH^{2n+2}O$, se rencontre avec l'alcool ordinaire, dans les eaux-de-vie de marc, de pommes de terre, de betterave, de grains; ils résultent de fermentations inconnues. Cette série comprend :

L'*alcool propylique* ou *tritylique* (*hydrate de propyle*) $C^3H^8O = C^3H^7,OH$, retiré des eaux-de-vie de marc, bouillant à 96°, donnant par oxydation l'acide propionique, $C^3H^6O^2$.

L'*alcool butylique* (*hydrate de butyle*) $C^4H^{10}O$, qui offre deux isomères : l'un bouillant à 115° donne par oxydation l'acide butyrique ordinaire $C^4H^8O^2$, il se prépare par des procédés complexes; l'autre qui bout à 109°, à été découvert par M. Wurtz dans les alcools de betterave; son produit d'oxydation est un acide $C^4H^8O^2$ (*acide isobutyrique*) isomère de l'acide butyrique ordinaire.

L'*alcool amylique* (*hydrate d'amyle*) $C^5H^{12}O$; c'est la partie la plus abondante des résidus de la distillation des eaux-de-vie de pommes de terre; il bout à 132°, est insoluble dans l'eau et possède une odeur désagréable. Par oxydation, il donne l'acide valérique ou valérianique, $C^5H^{10}O^2$, identique à celui qu'on retire de la racine de valériane.

Distillé avec le chlorure de zinc, l'alcool amylique perd une molécule d'eau, et fournit un hydrocarbure liquide, bouillant vers 35°, l'*amylène* de la formule C^5H^{10}.

L'*alcool hexylique* $C^6H^{14}O$, retiré des alcools de marc

de raisin; il bout à 155°, et par oxydation se transforme en acide caproïque $C^6H^{12}O^4$.

L'*alcool heptylique* $C^7H^{16}O$; il a la même origine que le précédent; il bout à 165°, et par oxydation se convertit en acide œnanthylique $C^7H^{14}O^2$.

Ce sont ces différents alcools qui communiquent un goût et une odeur désagréables aux eaux-de-vie de marc, de grains, de pommes de terre, etc.

L'*alcool octylique* $C^8H^{18}O$; il bout à 190°; son éther acétique existe dans l'essence retirée par distillation des fruits de l'*heraclium spondylium* (achante d'Allemagne, Ombellifères); sous l'influence des agents oxydants, il fournit un acide $C^8H^{16}O^2$.

On connaît un autre alcool octylique $C^8H^{18}O$, appelé aussi *alcool caprylique* ou *hydrate de capryle*, bouillant vers 178°, et que M. Bouis a découvert en distillant l'huile de ricin avec la potasse. Mais s'il donne des éthers comme tous les alcools, si comme eux, il représente une molécule d'eau dans laquelle l'atome d'hydrogène est remplacé par un radical monoatomique, il en diffère en ce que par les agents d'oxydation, il perd simplement deux atomes d'hydrogène pour donner une acétone (voy. § 51); mais il ne se convertit pas par l'action ultérieure des oxydants en un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Il appartient à la classe des alcools dits *secondaires*.

Les termes intermédiaires entre l'alcool octylique $C^8H^{18}O$ et l'alcool cétylique $C^{16}H^{34}O$ n'ont pas encore été isolés; les autres termes sont :

39. L'*alcool cétylique*, ou *éthal* $C^{16}H^{34}O$. Il existe dans le blanc de baleine à l'état d'éther palmitique, palmitate de cétyle. Le blanc de baleine étant $C^{32}H^{64}O^2$, se dédouble par la fusion avec la potasse en éthal et palmitate de potasse :

$$\underset{\text{Palmitate de cétyle.}}{C^{32}H^{64}O^{2}} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Alcool cétylique.}}{C^{16}H^{34}O} + \underset{\text{Palmitate de potasse.}}{C^{16}H^{31}O^{2}K}$$

L'éthal est solide, blanc, cristallin, inodore, insipide, fusible à 48°. Il s'oxyde difficilement par les agents d'oxydation ordinaires, mais il fournit un acide en remplaçant deux atomes d'hydrogène par un d'oxygène, comme les autres alcools, quand on le chauffe avec de la potasse à 250°. Cet acide est l'acide palmitique :

$$\underset{\text{Ethal.}}{C^{16}H^{34}O} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Palmitate de potasse.}}{C^{16}H^{31}O^{2}K} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^{4}}$$

Il donne des éthers avec les acides. L'éther palmitique ou palmitate de cétyle $C^{32}H^{64}O^{2} = C^{16}H^{31}O^{2},C^{16}H^{33}$ n'est autre que le blanc de baleine ou *spermaceti*, partie concrète d'une huile qui remplit les sinus crâniens des cachalots et d'autres cétacés.

Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, le blanc de baleine se présente sous l'aspect de paillettes nacrées, fusibles à 43°.

Le blanc de baleine entre dans la composition de quelques cérats, du cold-cream.

39 *bis*. L'*alcool cérylique* $C^{27}H^{56}O$ et l'*alcool myricique* $C^{30}H^{62}O$.

Ils existent : le premier, à l'état d'éther cérotique dans la cire de Chine; le second, à l'état d'éther palmitique dans la cire d'abeilles. L'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$, fond à 79°, chauffé avec de la chaux potassée, il donne l'acide correspondant, l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^{2}$.

L'alcool myricique $C^{30}H^{62}O$ est cristallin, fusible à 85°; par la chaux potassée, il fournit l'acide mélissique $C^{30}H^{60}O^{2}$.

40. Cires. — Les cires sont des matières solides à la température ordinaire, facilement fusibles, insolubles dans l'eau, se rapprochant des corps gras par leur aspect,

mais en différant essentiellement par leur constitution, tous les corps gras étant des éthers de la glycérine. On connait un grand nombre de matières cireuses produites soit par des animaux, soit par des végétaux.

La cire de Chine est une secrétion qu'on recueille sur plusieurs arbres, et qui provient de la piqûre d'une espèce de *Coccus*. Elle ressemble au blanc de baleine; purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, elle fond à 82° et constitue alors le cérotate de céryle $C^{54}H^{108}O^{2} = C^{27}H^{53}O^{2},C^{27}H^{55}$. Fondue avec de la potasse, la cire de Chine se dédouble en cérotate de potasse et alcool cérylique.

La cire d'abeilles est un mélange d'acide cérotique, $C^{27}H^{54}O^{2}$, appelé autrefois *cérine*, et de palmitate de miricyle ou myricine. Elle fond vers 62°; lorsqu'on la traite par l'alcool bouillant, on lui enlève l'acide cérotique, tandis que le palmitate de myricyle reste insoluble.

Le *palmitate de myricyle* $C^{46}H^{92}O^{2} = C^{16}H^{31}O^{2},C^{30}H^{61}$, fond à 71° ou 72°. Soumis à l'ébullition avec une solution alcoolique concentrée de potasse, il se dédouble, en palmitate de potasse et alcool myricique $C^{30}H^{62}O$.

41. **Propriétés générales des alcools.** — Les alcools que nous venons de passer en revue sont dits monoatomiques, parce qu'ils ne renferment qu'un atome d'hydrogène en dehors du radical, hydrogène remplaçable soit par un métal, comme dans le méthylate de sodium $CH^{3}ONa$, soit par un autre radical alcoolique comme dans l'oxyde d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}OH$. On voit qu'ils sont caractérisés par un groupe hydrocarboné, fixé au groupe OH; ainsi $C^{2}H^{5},OH$ hydrate d'éthyle, CH^{3},OH hydrate de méthyle. Le groupe hydrocarboné étant $C^{n}H^{2n+1}$, on peut également représenter ces alcools par la formule générale $C^{n}H^{2n+1},OH$.

Tous les alcools monoatomiques saturés ou non sont formés d'un groupe hydrocarboné uni au groupe OH.

Les propriétés générales des alcools que nous avons étudiés sont :

1° De perdre une molécule d'eau pour deux molécules d'alcool et de produire ainsi un oxyde :

$$2(C^2H^5,OH) - H^2O = C^4H^{10}O$$

Alcool. — Ether.

$$2(C^5H^{11},OH) - H^2O = C^{10}H^{22}O$$

Alcool amylique. — Ether amylique.

2° Sous certaines influences, de perdre une molécule d'eau pour une molécule d'alcool, et de fournir un hydrogène carboné C^nH^{2n} :

$$C^2H^6O - H^2O = C^2H^4$$

Alcool. — Ethylène.

$$C^5H^{12}O - H^2O = C^5H^{10}$$

Alcool amylique. — Amylène.

3° De se combiner avec les acides, en éliminant de l'eau, et de produire ainsi des éthers.

De plus, tous ceux que nous avons étudiés, excepté l'alcool octylique dérivé de l'huile de ricin, étant soumis à des influences oxydantes, perdent 2 atomes d'hydrogène pour donner une aldéhyde, et subséquemment remplacent ces deux atomes d'hydrogène par un d'oxygène, en produisant un acide :

$$C^5H^{12}O + O = C^5H^{10}O + H^2O$$

Alcool amylique. — Aldéhyde valérique.

$$C^5H^{12}O + O^2 = C^5H^{10}O^2 + H^2O$$

Alcool amylique. — Acide valérique.

42. **Ammoniaques composées.** — Les combinaisons

précédentes, alcools, éthers, résultant toutes de la substitution des radicaux alcooliques à l'hydrogène de l'eau ou à celui des acides, sont neutres ou acides. Les radicaux alcooliques peuvent également remplacer l'hydrogène de l'ammoniaque pour produire des dérivés basiques, se comportant comme de véritables alcalis : ce sont les *ammoniaques composées* ou *amines* découvertes par M. Wurtz en 1849.

L'ammoniaque étant AzH^3, le remplacement de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène par les radicaux alcooliques fournit les ammoniaques *primaires, secondaires* ou *tertiaires ;* ainsi :

Ammoniaques.				
Primaires. .	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniaque.	$Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right.$ Méthylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ethylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\\H\end{matrix}\right.$ Amylamine.
Secondaires.	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniaque.	$Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right.$ Diméthylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$ Diéthylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right.$ Diamylamine.
Tertiaires . .	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniaque.	$Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ Triméthylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ Triéthylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$ Triamylamine.

On se rappelle qu'une théorie célèbre, la théorie de l'ammonium, admet dans les sels ammoniacaux l'existence du groupe AzH^4 comparable au potassium, et que le chlorure d'ammonium AzH^4Cl peut être rapproché du chlorure de potassium, que la solution d'ammoniaque paraît être un hydrate d'ammonium AzH^4OH, analogue à l'hydrate de potassium KOH, mais se dédoublant par la concentration en AzH^3 et H^2O. Eh bien, ce qui donne de l'appui à cette théorie, c'est qu'on connaît des am-

moniaques composées représentant l'hydrate d'ammonium hypothétique dont les 4 atomes d'hydrogène de l'ammonium sont remplacés par des radicaux alcooliques; ces corps sont appelés bases ammoniées :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. OH \qquad Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. OH \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. OH \quad \text{etc.}$$

Hydrate d'ammonium. — Hydrate de tétraméthyl-ammonium. — Hydrate de tétréthyl-ammonium.

Tous ces groupes, formés d'un atome d'azote uni à quatre radicaux alcooliques, se comportent comme des métaux; ils ne sont pas plus isolables que l'ammonium AzH^4, mais leurs hydrates sont stables, et fournissent des sels, comme le fait l'hydrate de potassium,

$$KHO + HCl = KCl + H^2O$$

Hydrate de potassium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de potassium. — Eau.

$$Az(C^2H^5)^4,OH + HCl = Az(C^2H^5)^4Cl + H^2O$$

Hydrate de tétrétyhl-ammonium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de tétréthyl-ammonium. — Eau.

Ces sels ont les mêmes relations avec les sels ammoniacaux que leurs hydrates avec l'hydrate d'ammonium :

$$AzH^4,Cl \qquad Az(C^2H^5)^4Cl$$

Chlorure d'ammonium. — Chlorure de tétréthyl-ammonium.

Les procédés employés pour l'obtention des ammoniaques composées permettent d'introduire dans une même molécule d'ammoniaque des radicaux identiques ou différents, de telle sorte qu'en variant les radicaux qui sont nombreux, on arrive à produire une quantité considérable d'ammoniaques composées; leurs noms,

dérivant des radicaux qui y sont introduits sont très-longs, et leur longueur paraît encore plus effrayante quand on ne connaît pas le mécanisme de leur formation; ainsi on a les ammoniaques secondaires :

$$Az\begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ H \end{cases} \qquad Az\begin{cases} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \\ H \end{cases} \qquad Az\begin{cases} CH^3 \\ C^5H^{11} \\ H \end{cases}$$

Méthyl-éthylamine. — Ethyl-amylamine. — Méthyl-amylamine.

les ammoniaques tertiaires :

$$Az\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{cases} \qquad Az\begin{cases} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{cases} \qquad Az\begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{cases}$$

Diéthyl-amylamine. — Éthyl-diamylamine. — Méthyléthyl-amylamine.

Pour les bases ammoniées, ou hydrates d'ammoniums composés qui peuvent renfermer quatre radicaux différents, le nom est encore plus complexe; tel est l'*hydrate de méthyl-éthyl-propyl-amylammonium :*

$$Az\begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^3H^7 \\ C^5H^{11} \end{cases}, OH.$$

Dans la série des ammoniaques composées, il y a de nombreuses isoméries produites par la diversité des radicaux introduits dans la molécule; telles sont l'éthylamine et la diméthylamine; la triméthylamine, la propylamine et la méthyléthylamine, etc. :

$$Az\begin{cases} C^2H^5 \\ H^2 \end{cases} = C^2H^7Az$$

Éthylamine.

$$Az\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ H \end{cases} = C^2H^7Az$$

Diméthylamine.

$$Az\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right. = C^3H^9Az$$

Triméthylamine.

$$Az\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C^2H^5\\H\end{array}\right. = C^3H^9Az$$

Méthyléthylamine.

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\H\\H\end{array}\right. = C^3H^9Az$$

Propylamine.

43. Modes d'obtention des amines. — Les ammoniaques primaires se forment : 1° par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques (voy. § 105.) :

$$\left.\begin{array}{l}CAz\\C^2H^5\end{array}\right\}O + 2(KHO) = CO^3K^2 + AzH^2,C^2H^5$$

Cyanate d'éthyle. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Éthylamine.

2° Par l'action de la potasse sur les urées composées. L'urée ordinaire $COAz^2H^4$ traitée par la potasse donne 2 molécules d'ammoniaque ; de même les urées composées, dans les mêmes conditions, fournissent une molécule d'ammoniaque composée, et une molécule d'ammoniaque (voy. § 107) :

$$COAz^2H^3(C^2H^5) + 2(KHO) = CO^3K^2 + AzH^2,C^2H^5 + AzH^3$$

Éthylurée. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Éthylamine. — Ammoniaque.

3° Par l'action à chaud, en vases clos, des chlorures, bromures et iodures de radicaux alcooliques sur l'ammoniaque :

$$C^2H^5I + AzH^3 = C^2H^5,AzH^2,HI$$

Iodure d'éthyle. — Ammoniaque. — Iodhydrate d'éthylamine.

Ce dernier procédé est général et permet de prépa-

rer les amines secondaires, tertiaires et les **bases** ammoniées, découvertes par Hofmann.

Les amines secondaires résultent en effet de l'**action** des iodures alcooliques sur une amine primaire,

$$C^2H^5I + Az\begin{cases}C^2H^5\\H^2\end{cases} = \left(Az\begin{cases}(C^2H^5)^2\\H\end{cases}\right)HI$$

Iodure d'éthyle. — Éthylamine. — Iodhydrate de diéthylamine.

$$C^2H^5I + Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H^2\end{cases} = \left(Az\begin{cases}C^5H^{11}\\C^2H^5\\H\end{cases}\right)HI$$

Iodure d'éthyle. — Amylamine. — Iodhydrate d'amyléthylamine.

Les amines tertiaires se forment par l'action **des** iodures sur les amines secondaires :

$$C^2H^5I + Az\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{cases} = Az(C^2H^5)^3,HI$$

Iodure d'éthyle. — Diéthylamine. — Iodhydrate de triéthylamine.

Le même mécanisme fournit à l'état d'iodures les bases ammoniées ou hydrates d'ammoniums composés :

$$C^2H^5I + Az(C^2H^5)^3 = Az(C^2H^5)^4,I$$

Iodure d'éthyle. — Triéthylamine. — Iodure de tétréthyl-ammonium.

Ces iodures d'ammoniums traités par l'oxyde d'argent humide, donnent la base correspondante :

$$Az(C^2H^5)^4I + AgHO = Az(C^2H^5)^4,OH + AgI$$

Iodure de tétréthyl-ammonium. — Hydrate d'argent. — Hydrate de tétréthyl-ammonium. — Iodure d'argent.

En outre, certaines ammoniaques composées se produisent par la distillation sèche de diverses matières azotées ; le sang, la corne, la peau fournissent de la méthylamine, de la butylamine. La triméthylamine

existe dans le *Chenopodium vulvaria*, dans la saumure de harengs, etc. (1).

D'après les données qui précèdent, chacun peut retrouver facilement les formules et les noms de toutes les ammoniaques composées à radicaux C^nH^{2n+1}, connues ou possibles, puisqu'il suffit de remplacer par ces radicaux, l'hydrogène de l'ammoniaque et de l'hydrate d'ammonium : il est donc inutile de s'arrêter à l'histoire de chacune d'elles ; il suffit de signaler les principales propriétés de deux ou trois amines, dont les réactions sont un lien de plus entre la chimie organique et la chimie minérale.

44. La *méthylamine*, $CH^5Az = Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}\right.$, s'obtient à l'état de pureté par l'action de la potasse sur le cyanate de méthyle (éther méthylcyanique). Ses propriétés sont presque identiques avec celles de l'ammoniaque : c'est un gaz incolore, d'une odeur ammoniacale, très-soluble dans l'eau qui en dissout, à 12°, 1153 fois son volume. La solution aqueuse présente les caractères de la solution d'ammoniaque ; sa saveur est caustique, sa réaction fortement alcaline. Elle précipite les oxydes métalliques et dissout l'oxyde de cuivre, en se colorant fortement en bleu ; elle donne des fumées blanches de chlorhydrate lorsqu'on en approche une baguette de verre mouillée d'acide chlorhydrique ; à tous ces caractères, on pourrait confondre la méthylamine avec l'ammoniaque si l'on se contentait d'un examen superficiel. Néanmoins, on arrive à séparer ces deux bases en les transformant en chlorhydrates, re-

(1) La série aromatique renferme des ammoniaques composées dont la génération a lieu par un mécanisme différent, comme l'aniline, la toluidine. (Voy. § 168.)

prenant ceux-ci par l'alcool absolu, dans lequel le chlorydrate de méthylamine est soluble.

La *diméthylamine* et la *triméthylamine* sont des liquides incolores fortement alcalins.

L'*éthylamine* $C^2H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.$ est liquide, très-caustique; elle bout à 18°, ses propriétés la rapprochent de la méthylamine.

L'hydrate de *tétréthylammonium* $Az(C^2H^5)^4,OH$ s'isole par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'iodure correspondant, obtenu en traitant la triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$ par l'iodure d'éthyle C^2H^5I. Cet hydrate est une masse blanche, cristalline, déliquescente, aussi caustique, aussi énergique que la potasse, dont il offre l'aspect; il absorbe l'acide carbonique de l'air et n'est pas déplacé de ses sels par la potasse. Par l'action de la chaleur, il se décompose en eau, gaz éthylène C^2H^4 et triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$.

L'hydrate de tétraméthylammonium a le même aspect, les mêmes propriétés.

L'azote appartient à une famille de métalloïdes entre lesquels on constate de grandes affinités; comme lui, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, sont tantôt tétratomiques, tantôt pentatomiques. Leurs combinaisons hydrogénées se rapprochent de l'ammoniaque :

AzH^3	PhH^3	AsH^3	SbH^3
Ammoniaque.	Hydrogène phosphoré.	Hydrogène arsénié.	Hydrogène antimonié.

Comme l'azote, ils fournissent des combinaisons organiques correspondant à leurs dérivés hydrogénés dont l'hydrogène est remplacé par des radicaux alcooliques:

$Ph(C^2H^5)^3$	$As(C^2H^5)^3$	$Sb(C^2H^5)^3$
Triéthylphosphine.	Triéthylarsine.	Triéthylstibine.

On connaît également des composés constitués comme les hydrates d'ammoniums quaternaires :

$Ph(C^2H^5)^4,OH$	$Sb(C^2H^5)^4,OH$
Hydrate de tétréthylphosphonium.	Hydrate de tétréthylstibium.

Les corps de cet ordre sont très-nombreux, et leur histoire n'est pas entièrement calquée sur celle des amines, à cause des propriétés spéciales que leur impriment les métalloïdes qu'ils renferment. De plus il existe beaucoup de combinaisons des radicaux alcooliques avec l'antimoine et l'arsenic, combinaisons douées d'une physionomie particulière et de réactions qui les rapprochent des composés organo-métalliques. Nous ne pouvons ici que signaler leur existence.

45. Composés organo-métalliques. — Unis à des métaux, les radicaux alcooliques donnent des composés dits *organo-métalliques*. Ils sont nombreux; nous nous contenterons de parler du zinc-éthyle fréquemment employé pour introduire le radical éthyle dans les molécules.

Le *zinc-éthyle* $Zn\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ est constitué par deux groupes monoatomiques C^2H^5 fixés à un atome de zinc, élément diatomique ; c'est donc un corps saturé.

Il s'obtient facilement en traitant l'iodure d'éthyle par la tournure de zinc, en présence d'une petite quantité d'alliage de zinc et de sodium qui détermine la réaction. On introduit le tout dans un ballon chauffé au bain-marie et mis en communication avec un réfrigérant de Liebig disposé en sens inverse, pour permettre aux vapeurs de refluer dans l'appareil. Quand tout l'iodure d'éthyle est transformé, on distille en recueillant le zinc-éthyle dans un récipient à long col, où l'on a préalablement remplacé l'air par du gaz d'éclairage.

C'est un liquide incolore, mobile, très-réfringent, bouillant à 118°, s'enflammant aussitôt qu'il arrive au contact de l'air en produisant des vapeurs blanches d'oxyde de zinc. L'eau le décompose en donnant de l'hydrure d'éthyle et de l'oxyde de zinc :

$$Zn(C^2H^5)^2 + H^2O = 2(C^2H^6) + ZnO$$

Zinc-éthyl.	Eau.	Hydrure d'éthyle.	Oxyde de zinc.

Il se prête facilement aux doubles décompositions ; ainsi, traité par le trichlorure de phosphore, il fournit de la triéthylphosphine :

$$2PhCl^3 + 3Zn(C^2H^5)^2 = 2Ph(C^2H^5)^3 + 3ZnCl^2$$

Trichlorure de phosphore.	Zinc-éthyle.	Triéthyl-phosphine.	Chlorure de zinc.

On a aussi préparé le zinc-méthyle $Zn(CH^3)^2$, le zinc-amyle $Zn(C^5H^{11})^2$, le mercure-éthyle $Hg(C^2H^5)^2$, le plomb-tétréthyle $Pb(C^2H^5)^4$, etc. Plusieurs de ces composés sont très-vénéneux.

CHAPITRE V

PRODUITS D'OXYDATION DES ALCOOLS MONOATOMIQUES

Radicaux acides. — Aldéhydes. — Aldéhyde ordinaire. — Aldéhyde trichlorée ou chloral. — Acétones. — Acides monobasiques. — Acide formique.

46. **Radicaux acides.** — Tous les corps que nous avons étudiés jusqu'à présent renferment des radicaux hydrocarbonés; par l'oxydation des alcools, on donne naissance à des corps caractérisés par la présence de radicaux oxygénés, qui se transportent par des doubles décompositions dans les molécules, absolument comme les radicaux seulement hydrocarbonés. Les radicaux oxygénés ou radicaux acides dérivent des radicaux hydrocarbonés par substitution d'un atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène :

CH^3,OH Hydrate de méthyle.	CHO,OH Hydrate de formyle (acide formique .
C^2H^5,OH Hydrate d'éthyle.	C^2H^3O,OH Hydrate d'acétyle (acide acétique).

Les groupes CHO formyle, C^2H^3O acétyle, sont des radicaux acides; étant monoatomiques, ils se substituent dans les molécules en remplaçant un atome d'hydrogène et en donnant des hydrures, des hydrates, des chlorures, des azotures, etc., analogues à ceux des radicaux alcooliques. Par conséquent, les formules de ces corps se déduisent facilement des hydrures, hydrates, chlorures, azotures, etc., correspondants.

5.

Exemples :

C^2H^5,H Hydrure d'éthyle.	C^2H^3O,H Hydrure d'acétyle.
C^2H^5Cl Chlorure d'éthyle.	C^2H^3O,Cl Chlorure d'acétyle.
C^2H^5,AzH^2 Azoture d'éthyle (éthylamine).	C^2H^3O,AzH^2 Azoture d'acétyle (acétamide).

Comme les dérivés des radicaux hydrocarbonés, ces corps constituent des séries homologues rangées sous de mêmes formules générales.

47. **Aldéhydes** (*hydrures de radicaux acides*). — Les aldéhydes sont les premiers produits d'oxydation des alcools; elles se forment quand, sous l'influence d'un agent oxydant, les alcools perdent 2 atomes d'hydrogène; par l'action prolongée des oxydants, elles fixent elles-mêmes un atome d'oxygène en produisant un acide ; elles sont donc intermédiaires entre un alcool et son acide :

C^2H^6O	C^2H^4O	$C^2H^4O^2$
Alcool.	Aldéhyde.	Acide acétique.

Ce sont des hydrures de radicaux acides :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} = \underset{\text{Hydrure d'acétyle.}}{C^2H^3O,H}$$

A chaque alcool correspond une aldéhyde; nous étudierons seulement l'aldéhyde ordinaire correspondant à l'alcool éthylique.

48. **Aldéhyde** (*hydrure d'acétyle*) C^2H^4O.— On oxyde l'alcool à l'aide d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; les produits de la réaction sont recueillis dans de l'éther anhydre, entouré d'un mélange réfrigérant, et qu'on sature ensuite de gaz ammo-

niac sec. Celui-ci se combine à l'aldéhyde; les cristaux d'aldéhyde-ammoniaque sont insolubles dans l'éther. on les sépare par la filtration et on les abandonne pendant quelques heures à l'air libre pour les sécher, puis on les décompose avec précaution dans un appareil distillatoire par une petite quantité d'acide sulfurique. L'aldéhyde distille, elle traverse un tube rempli de chlorure de calcium où elle se déshydrate, et est recueillie dans un récipient soigneusement refroidi.

L'aldéhyde est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, plus légère que l'eau (densité = 0,8055 à 0°). Elle bout à 21°; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est un corps peu stable qui, abandonné à lui-même, se transforme en polymères.

L'aldéhyde se combine au gaz ammoniac sec; l'aldéhyde-ammoniaque, ou acétylure d'ammonium, C^2H^3O,AzH^4 est un corps cristallisé soluble dans l'eau et que les acides décomposent facilement.

Elle s'unit aux bisulfites alcalins, tels que le bisulfite de sodium SO^3NaH, le bisulfite d'ammonium; ces combinaisons sont cristallisées, solubles dans l'eau, insolubles dans un excès de bisulfite; les alcalis et les acides les détruisent en mettant l'aldéhyde en liberté.

Les deux réactions qui dominent l'histoire de l'aldéhyde sont les suivantes :

1° Dérivant de l'alcool moins H^2, elle peut le régénérer en fixant de nouveau 2 atomes d'hydrogène,

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogene.}}{H^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O.}$$

Cette transformation a été réalisée par M. Wurtz, en mettant une solution aqueuse d'aldéhyde au conta de l'amalgame de sodium, et maintenant la liqu

acide par de petites quantités d'acide chlorhydrique.

2° Elle fixe un atome d'oxygène pour se transformer en acide acétique :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Les agents oxydants, acide chromique, acide azotique, azotate d'argent, opèrent facilement cette oxydation ; de l'aldéhyde chauffée avec une solution d'azotate d'argent additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, se convertit en acide acétique aux dépens de l'oxygène de l'oxyde d'argent, et l'argent réduit se dépose sous forme d'une couche miroitante sur les parois du ballon.

L'aldéhyde traitée par un courant de chlore donne entre autres produits du chlorure d'acétyle C^2H^3OCl (Wurtz). Cette réaction montre que l'aldéhyde est de l'hydrure d'acétyle.

Les aldéhydes homologues de l'aldéhyde ordinaire, et représentées par la formule générale $C^nH^{2n}O$, ont les mêmes propriétés générales ; elles dérivent d'un alcool par oxydation, peuvent regénérer cet alcool en fixant 2 atomes d'hydrogène, et donnent un acide en s'unissant à un atome d'oxygène : toutes forment des combinaisons cristallisées avec les bisulfites (1).

On peut préparer les aldéhydes par un procédé général, qui consiste à distiller le sel de chaux de l'acide dont on veut l'aldéhyde, avec du formiate de chaux (Piria) :

(1) Ces propriétés caractérisent la fonction *aldéhyde;* elles appartiennent également aux aldéhydes d'autres séries, comme l'aldéhyde benzoïque, C^7H^6O, l'aldéhyde cuminique, $C^{10}H^{12}O$, etc.

$$(C^2H^3O^2)^2Ca + (CHO^2)^2Ca = 2CO^3Ca + 2C^2H^4O$$

Acétate de chaux. Formiate de chaux. Carbonate de chaux. Aldéhyde.

49. **Chloral** (*aldéhyde trichlorée, hydrure de trichloracétyle*) $C^2HCl^3O = C^2Cl^3O,H$. — A l'aldéhyde, ou hydrure d'acétyle, se rattache le chloral qui est l'hydrure de trichloracétyle. Non-seulement on est parvenu à transformer l'aldéhyde en chloral par l'action du chlore dans des conditions déterminées, mais encore les relations de l'aldéhyde et du chloral sont prouvées par les réactions de celui-ci. En effet, de même que l'aldéhyde fixe un atome d'oxygène en se convertissant en acide acétique, de même le chloral, sous les influences oxydantes, s'unit à un atome d'oxygène en fournissant de l'acide trichloracétique :

$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$$

Aldéhyde. Oxygène. Acide acétique.

$$C^2HCl^3O + O = C^2HCl^3O^2$$

Chloral. Oxygène. Acide trichloracétique.

Traité par l'hydrogène naissant, il subit une substitution inverse, et remplace son chlore par de l'hydrogène pour se transformer en aldéhyde :

$$C^2HCl^3O + H^6 = C^2H^4O + 3HCl$$

Chloral. Hydrogène. Aldéhyde. Acide chlorhydrique.

Le chloral fut découvert par Liebig en 1832. On dirige un courant de chlore sec dans l'alcool absolu refroidi à 0° au commencement de l'opération, et qu'on chauffe légèrement à la fin : le courant de chlore doit être prolongé jusqu'à ce que le liquide qui d'abord s'était séparé en deux couches soit redevenu homogène; il faut environ douze à quinze heures pour convertir en

chloral 200 grammes d'alcool. Le produit final est du chloral impur, on l'agite plusieurs fois avec de l'acide sulfurique, on le distille sur ce corps, puis on le soumet à une nouvelle distillation sur la chaux, et on recueille les portions qui passent entre 94° et 99°.

Le chloral anhydre C^2HCl^3O est liquide, incolore, d'une odeur pénétrante ; ses vapeurs sont très-irritantes ; il bout à 94°. Comme l'aldéhyde, il s'unit aux bisulfites alcalins, et réduit la solution d'azotate d'argent en donnant de l'acide trichloracétique $C^2HCl^3O^2$.

Abandonné à l'air humide ou mêlé avec de l'eau, il s'hydrate ; le chloral hydraté $C^2HCl^3O,H^2\Theta$ est en beaux cristaux blancs, durs, entrant en ébullition à 120°, possédant à la température ordinaire une tension de vapeur suffisante pour se sublimer lentement comme le camphre. Distillé avec de l'acide sulfurique, il perd de l'eau et repasse à l'état de chloral anhydre.

A la température ordinaire, les alcalis dédoublent le chloral anhydre ou hydraté en chloroforme et en formiate alcalin :

$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Formiate de potasse.}}{CHO^2K}$$

Le chloral hydraté est le seul qu'on emploie en médecine.

50. Action physiologique du chloral. — Le chloral traité par les alcalis se décompose en chloroforme et en formiate alcalin, subira-t-il le même dédoublement en présence du sang, qui est un liquide alcalin ? Tel est le problème que se posa Liebreicht, et qui lui donna l'idée d'essayer l'action physiologique du chloral sur l'organisme ; il constata que ce corps agit comme hyposthénisant et sédatif, et admit qu'il se décompose

dans l'organisme, comme le faisait prévoir la théorie. De nombreux expérimentateurs reconnurent bientôt l'action sédative du chloral; mais plusieurs nièrent sa décomposition en chloroforme et formiate en se basant sur ces deux faits : 1° que l'action du chloral est différente de celle du chloroforme; 2° que le sang des animaux qui ont absorbé du chloral n'exhale pas l'odeur si pénétrante du chloroforme.

A mon avis, ces raisons sont insuffisantes et tombent tout à la fois devant le raisonnement et l'expérience : devant le raisonnement, car *à priori* rien ne prouve que le chloral se décomposant progressivement dans les vaisseaux pour fournir du chloroforme, doive amener les mêmes effets que le chloroforme absorbé rapidement et en quantités notables par les voies respiratoires; devant l'expérience, car les faits observés par M. Personne me paraissent ne laisser aucun doute sur le dédoublement du chloral dans l'organisme.

M. Personne a constaté que le sang mêlé de chloral et chauffé à 40°, n'exhale pas l'odeur du chloroforme qui y est masquée par l'odeur propre du sang, et que cependant on peut y constater la présence du chloroforme par le procédé décrit précédemment (voy. § 15). Si, au contraire, le chloral est ajouté à de l'albumine du blanc d'œuf, et qu'on chauffe le tout à 40°, immédiatement on perçoit l'odeur propre du chloroforme. Ces expériences me semblent inattaquables jusqu'à nouvel ordre, et toutes les objections tirées de la différence d'action physiologique du chloroforme et du chloral sont de peu de valeur, en présence de la constatation chimique du chloroforme.

Le chloral est un médicament aujourd'hui très-employé, ainsi que tous les médicaments nouveaux; on le prescrit comme un sédatif précieux, amenant facilement

le sommeil dans les affections nerveuses, dans l'insomnie; récemment il a été conseillé contre le tétanos, de manière à maintenir le malade sous son influence pendant 15 ou 20 jours. L'avenir nous dira si le chloral prendra réellement dans la matière médicale la place qu'ont paru lui promettre de premiers essais.

51. **Acétones.** — Les acétones représentant une fonction spéciale remplie par un grand nombre de corps, nous ne pouvons les passer entièrement sous silence; mais nous nous bornerons à l'histoire de l'une d'elles, la mieux étudiée, celle qu'on nomme *acétone* sans épithète, et qui est, pour ainsi dire, le type de la fonction.

52. ACÉTONE C^3H^6O. — On distille dans une cornue de grès de l'acétate de chaux sec, on rectifie au bain-marie et sur du chlorure de calcium le produit de la distillation, en recueillant les portions qui passent entre 50° et 60° et qui, par une nouvelle distillation, fournissent l'acétone pure, bouillant à 56°. Dans cette réaction, une molécule d'acétate de chaux se dédouble en carbonate de chaux et en acétone (1):

$$\underset{\text{Acétate de chaux.}}{(C^2H^3O^2)^2Ca} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O}$$

L'acétone est une combinaison d'acétyle et de méthyle; on peut la comparer à l'aldéhyde :

$$\underset{\text{Hydrure d'acétyle (Aldéhyde).}}{C^2H^3O,H} \qquad \underset{\text{Méthylure d'acétyle (Acétone).}}{C^2H^3O,CH^3} = C^3H^6O$$

Cette constitution est prouvée par la synthèse de l'a-

(1) Le calcium étant diatomique se substitue à 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide acétique, qui est monobasique; il soude ensemble ces deux molécules pour former l'acétate de chaux.

cétone, car elle se produit aussi dans l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle :

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2(C^2H^3O,Cl)} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{Zn(CH^3)^2} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Acétone.}}{2C^3H^6O}$$

Si nous cherchons la constitution du radical acétyle, nous voyons qu'il est $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C{=}O \end{matrix}$ dérivé par oxydation de l'éthyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$; l'acétone est donc $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$, c'est-à-dire une molécule d'oxyde de carbone CO diatomique saturée par deux groupes méthyle.

On le prouve par l'expérience, car le chlorure de carbonyle $COCl^2$, en agissant sur le sodium-méthyle, fournit de l'acétone :

$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{COCl^2} + \underset{\text{Sodium-méthyle.}}{2(NaCH^3)} = \underset{\text{Acétone.}}{CO\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\ NaCl}$$

L'acétone est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, d'une densité à 0° de 0,814; elle bout à 56°, et se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle se combine aux bisulfites. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, elle en fixe 2 atomes et donne le composé $C^3H^8O = C^3H^7,OH$. Ce corps est un alcool isomère de l'alcool propylique; il donne des éthers comme les alcools proprement dits, mais il diffère de ceux-ci en ce que, soumis à l'oxydation, il régénère d'abord de l'acétone, et, par l'action ultérieure des oxydants il ne fournit pas d'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone; il se détruit avec production d'acide carbonique, d'acide formique, d'acide

acétique et d'eau. A toutes les acétones correspondent des alcools doués de propriétés semblables; on les appelle *alcools secondaires*. Nous ne pouvons que signaler leur existence.

L'acétone traitée par le chlore se convertit en dérivés chlorés; l'un d'eux, l'acétone bichlorée, est un liquide incolore, d'une odeur irritante, très-corrosif, et qui, appliqué sur la peau, y détermine rapidement une violente inflammation. Ce corps bout à 121°.

Toutes les acétones se produisent par la distillation du sel de chaux d'un acide monobasique:

$$\underset{\text{Propionate de chaux.}}{(C^3H^5O^2)^2Ca} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Acétone propionique.}}{C^5H^{10}O}$$

Les formules des acétones correspondant à chaque acide sont faciles à trouver, puisqu'elles résultent de l'union de 2 molécules d'acide monobasique, moins une molécule d'acide carbonique et une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Acide propionique.}}{2(C^3H^6O^2)} - \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Propione.}}{C^5H^{10}O}$$

Toutes représentent une molécule d'oxyde de carbone unie à deux radicaux alcooliques :

$$CO\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. = \underset{\text{Propione.}}{C^5H^{10}O}$$

Les acétones qui renferment deux mêmes radicaux alcooliques unis à l'oxyde de carbone sont dites normales; elles dérivent de deux molécules d'un même acide.

Elles sont dites *mixtes*, lorsque les radicaux sont

différents, telle est l'éthyl-acétone $C^4H^8O = CO\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right.$.
Les acétones mixtes dérivent de deux molécules d'acides monobasiques différents :

$C^3H^6O^2$	+	$C^2H^4O^2$	—	CO^2	—	H^2O	=	C^4H^8O
Acide propionique.		Acide acétique,		Acide carbonique,		Eau.		Éthyl-acétone.

On les prépare par la distillation sèche d'un mélange des sels de chaux des deux acides ; quelques-unes ont été obtenues dans l'action des chlorures d'acides sur les composés organo-métalliques :

$2\,(C^2H^3OCl)$	+	$Zn(C^2H^5)^2$	=	$ZnCl^2$	+	$C^4H^8O = C^2H^3O,C^2H^5$
Chlorure d'acétyle,		Zinc-éthyle,		Chlorure de zinc,		Éthylure d'acétyle (éthylacétone).

53. **Acides monobasiques.** — Aux alcools $C^nH^{2n+2}O$, se rattachent les acides monobasiques $C^nH^{2n}O^2$.

Nous avons vu que ce sont des hydrates de radicaux oxygénés comparables aux hydrates de radicaux hydrocarbonés ou alcools ; les formules suivantes montrent ces relations :

C^2H^5,OH	C^2H^3O,OH
Hydrate d'éthyle (alcool).	Hydrate d'acétyle (acide acétique).

Ils sont plus nombreux que les alcools décrits jusqu'à ce jour. Quelques-uns s'obtiennent par l'oxydation directe des alcools ; la plupart se trouvent tout formés dans la nature, à l'état libre ou à l'état de combinaisons ; d'autres se préparent par des procédés généraux ou particuliers.

Le premier terme est l'acide formique CH^2O^2 dérivé de l'alcool méthylique ; il bout à 100°, et à mesure qu'on s'élève dans la série, le point d'ébullition des homologues s'élève de 19 à 20° environ par chaque addition de

CH^2; les termes inférieurs sont liquides, les acides supérieurs plus riches en carbone sont solides et ne distillent sans altération que si l'on opère la distillation dans le vide. On n'observe aucune régularité dans les points de fusion des acides monobasiques; l'acide butyrique $C^4H^8O^2$ est liquide à 10°, température à laquelle l'acide acétique $C^2H^4O^2$ est cristallisé.

Les acides $C^nH^{2n}O^2$ sont communément appelés acides de la série grasse, parce qu'un grand nombre d'entre eux se rencontrent dans les corps gras; tous sont monobasiques, ils ne renferment qu'un atome d'hydrogène remplaçable par un métal.

54. **Acide formique** CH^2O^2. — Dérivé par oxydation de l'alcool méthylique, l'acide formique existe à l'état libre dans la nature et prend naissance dans un grand nombre de réactions. Il est sécrété par les fourmis rouges, les chenilles processionnaires, il constitue le suc de l'ortie brûlante. Il est un terme constant de l'oxydation énergique de matières organiques très-complexes: l'amidon, le sucre, les substances albuminoïdes. Pendant longtemps on s'est procuré l'acide formique en oxydant l'amidon par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Sa synthèse a été opérée de différentes manières : 1° par l'action d'un acide ou d'un alcali sur l'acide cyanhydrique (Pelouze):

$CAzH$	+	H^2O	+	KHO	=	CHO^2K	+	AzH^3
Acide cyanhydrique.		Eau.		Potasse.		Formiate de potassium.		Ammoniaque.

cette réaction a une importance générale (voyez § 78); 2° par l'union directe de la potasse en solution concentée, et de l'oxyde de carbone, renfermés dans des ballons scellés et chauffés à 100° pendant 70 heures (Berthelot) :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Formiate potassique.}}{CHO^2K}$$

Le procédé d'obtention seul employé consiste à chauffer vers 100° l'acide oxalique et la glycérine par parties égales, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. A ce moment on distille, en remplaçant par de l'eau le liquide qui passe à la distillation, et lorsque celui-ci n'est plus acide, on arrête l'opération. Le produit distillé est une solution étendue d'acide formique; après l'avoir saturé par le carbonate de plomb, on le filtre et on l'évapore. On dessèche avec soin le formiate de plomb et on l'introduit dans une cornue tubulée légèrement chauffée, et où l'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré bien sec; il se forme du sulfure de plomb, et l'acide formique, complétement pur et privé d'eau, passe dans le récipient.

L'acide formique provient du dédoublement de l'acide oxalique en acide formique et en acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2}$$

et comme dans la cornue on retrouve intacte toute la glycérine employée et qui peut servir à de nouvelles opérations, la glycérine ne paraît avoir joué qu'un rôle de présence; c'est là une erreur que l'on reconnaît en analysant le phénomène : d'abord il se produit un formiate de glycérine et de l'acide carbonique; et par l'ébullition prolongée avec l'eau, cet éther formique de la glycérine se dédouble en acide formique qui passe dans le récipient et en glycérine qui reste dans la cornue.

L'acide formique est incolore, liquide, doué de propriétés acides très-énergiques. Appliqué sur la peau, il

la désorganise comme le ferait un acide minéral. Il bout à 100°, et se solidifie à + 1°. Sa densité à 0° est de 1,2227. Il se mêle à l'eau en toutes proportions.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il se décompose en eau et en oxyde de carbone :

$$\underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO}$$

Il réduit l'azotate d'argent en lui empruntant de l'oxygène et en se transformant en eau et acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lesformiates sont des sels cristallisés; chauffés avec un excès d'hydrate de potasse, ils dégagent de l'hydrogène, et se transforment en oxalates :

$$\underset{\text{Formiate de potasse.}}{2(CHO^2,K)} = \underset{\text{Oxalate de potasse.}}{C^2O^4K^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

Le formiate d'ammonium CHO^2,AzH^4 est cristallisé en prismes réunis en faisceaux; chauffé brusquement à 200°, il se dédouble en acide cyanhydrique et en eau :

$$\underset{\text{Formiate d'ammonium.}}{CHO^2,AzH^4} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH}$$

Tout corps, qui comme l'acide cyanhydrique dérive du sel ammoniacal d'un acide monobasique par perte de 2 molécules d'eau, est ce qu'on appelle un *nitrile*, et réciproquement tous les nitriles, en s'assimilant directement ou indirectement 2 molécu les d'eau, régénèrent le sel ammoniacal d'un acide monobasique ou ses constituants; ainsi l'acide cyanhydrique est le

nitrile de l'acide formique, et nous avons vu plus haut que, traité par la potasse, il se transforme en formiate de potasse et en ammoniaque (voyez *Nitriles* § 78).

Parmi les éthers formiques, le formiate d'éthyle est le seul employé dans les arts; sous le nom d'essence de rhum artificielle, il sert à fabriquer des liqueurs alcooliques qui se vendent sous le nom de rhum. Il est préparé par la distillation d'un mélange de formiate de soude, d'alcool, et d'acide sulfurique : le liquide distillé est neutralisé par un lait de chaux, décanté et rectifié.

CHAPITRE VI

ACIDES MONOBASIQUES

(suite)

Acide acétique. — Vinaigre. — Acétates. — Éthers acétiques. — Chlorure d'acétyle. — Acides homologues de l'acide formique. — Amides. — Nitriles.

55. **Acide acétique** (*hydrate d'acétyle*) C^2H^3O,OH. — Connu dès la plus haute antiquité, l'acide acétique constitue la partie essentielle du vinaigre; il se produit par l'oxydation de l'alcool, oxydation qui s'accomplit par les agents oxydants, ou dans l'acte de la fermentation acétique; plusieurs substances organiques complexes, le sucre, l'amidon, le bois, la gomme fournissent de l'acide acétique, quand on les soumet à la distillation sèche.

La synthèse de ce corps a été réalisée de différentes manières :

1° Le chlorure de carbone (éthylène perchloré) C^2Cl^4, traité en présence de l'eau par un courant de chlore, se convertit en acide trichloracétique, $C^2HCl^3O^2$, que l'hydrogène naissant transforme en acide acétique.

2° Un courant de gaz carbonique dirigé dans une solution éthérée de sodium-méthyle s'y combine directement :

$$\underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Sodium méthyle.}}{CH^3Na} = \underset{\text{Acétate de sodium.}}{C^2H^3O^2Na}$$

L'acide acétique consommé dans les arts porte dif-

férents noms, suivant sa concentration, sa pureté, son origine.

Le vinaigre comestible résulte de la fermentation acide de l'alcool. Outre l'acide acétique et l'eau, il renferme les principes solides du vin, matières albuminoïdes, matières colorantes, sels, etc. Le procédé suivi à Orléans pour la fabrication du vinaigre, consiste à introduire dans des tonneaux de 200 litres de capacité, 100 litres de vinaigre et 10 litres de vin; tous les huit jours, on soutire 10 litres de vinaigre et on les remplace par 10 litres de vin.

La fermentation acide des liqueurs spiritueuses est due, suivant M. Pasteur, à l'existence d'un ferment spécial, organisé, qui se développe à la surface des liquides alcooliques, toutes les fois qu'ils sont abandonnés au contact de l'air, en présence de matières albuminoïdes.

Ce ferment (*mycoderma aceti*) emprunte l'oxygène à l'air, et le fixe sur l'alcool qui se convertit en acide acétique; il ne peut vivre sans le contact de l'air, aussi lorsqu'on vient à le submerger, il périt et l'acétification s'arrête. Cette puissance oxydante du *mycoderma aceti* est telle, qu'il peut même oxyder l'alcool, jusqu'à le transformer en acide carbonique et en eau. Cette action est moins vive en présence d'un excès de vinaigre, c'est pour cela qu'à Orléans l'acétification du vin s'opère toujours dans des cuves où se trouve déjà une grande quantité de vinaigre.

Les vinaigres de table sont ou des vinaigres de bois, ou des vinaigres de vin. Les premiers ne renferment que de l'eau et de l'acide acétique, et sont sans inconvénient pour la santé. Les seconds renferment toutes les matières solides des vins; aussi les distingue-t-on facilement des vinaigres de bois, qui ne laissent aucun résidu à l'évaporation.

Le vinaigre est sujet à être falsifié. Souvent on l'étend d'eau; on reconnaît sa richesse en acide acétique au moyen de l'acidimétrie, en mesurant quelle quantité d'alcali sature une quantité donnée de vinaigre; les bons vinaigres d'Orléans renferment 6 pour 100 d'acide acétique $C^2H^4O^2$.

Les falsificateurs y ajoutent fréquemment des acides minéraux, acide chlorhydrique, sulfurique, ou des matières âcres, comme le poivre, le piment. On décèle ces dernières en distillant le vinaigre : le produit distillé est faible, peu acide, tandis que l'extrait possède un goût âcre, qui révèle l'introduction d'un corps étranger. Si le vinaigre redistillé précipite l'azotate d'argent, c'est qu'il a été additionné d'acide chlorydrique; on ne peut directement ajouter l'azotate d'argent au vinaigre, sans le distiller, le vinaïgre de vin contenant normalement des chlorures. Pour l'acide sulfurique, on dévoile sa présence en évaporant le vinaigre à consistance d'extrait, reprenant par l'alcool qui ne dissout pas les sulfates; la solution alcoolique précipite par les sels solubles de baryte, si le vinaigre a été falsifié par l'acide sulfurique.

Le vinaigre de vin sert, en pharmacie, à préparer les vinaigres médicinaux. Etendu d'eau, il est rafraîchissant, diurétique et sudorifique. Il est usité aussi comme révulsif en frictions ou en pédiluves. Les vinaigres, dits de toilette, sont des mélanges d'acide acétique, d'alcool et de substances aromatiques.

L'acide acétique consommé dans les arts provient en plus grande partie de la distillation sèche des bois. Le produit brut, mélange de goudron et d'une partie aqueuse acide, est rectifié; les premières portions sont mises à part, pour en retirer l'alcool méthylique ou esprit de bois, puis les portions suivantes (acide pyro-

ligneux brut) sont saturées par un lait de chaux. La solution d'acétate de chaux impur étant additionnée d'une solution de sulfate de soude, il se précipite du sulfate de chaux, d'où l'on sépare par filtration l'acétate de soude en solution. La liqueur est évaporée à siccité, et laisse un résidu (pyrolignite de soude brut) coloré en brun par des matières empyreumatiques ; on le chauffe à 250°, température à laquelle se détruisent les substances goudronneuses, sans que l'acétate de soude soit altéré. Le produit de ce grillage est repris par l'eau et la solution concentrée à chaud donne des cristaux d'acétate de soude pur. L'acétate cristallisé étant distillé avec la moitié environ de son poids d'acide sulfurique est décomposé, et il passe à la distillation de l'acide acétique cristallisable $C^2H^4O^2$. Si l'on décompose par l'acide sulfurique la solution d'acétate de soude, il distille de l'acide acétique très-étendu, qui constitue le vinaigre de bois.

L'acétate de cuivre, distillé dans une cornue de grès, fournit de l'acide acétique cristallisable, qu'on purifie par une nouvelle distillation ; ce produit, désigné sous le nom de *vinaigre radical*, n'est pas chimiquement pur ; il est toujours mélangé de petites quantités d'acétone C^3H^6O.

56. L'acide acétique $C^2H^4O^2$ est appelé cristallisable parce qu'il se solidifie au-dessous de 15° et se prend en grandes lames brillantes. Il bout à 118°, sa densité à 0° est supérieure à celle de l'eau, mais les mélanges d'eau et d'acide acétique présentent des densités qui ne diminuent pas progressivement avec l'augmentation d'eau; ainsi une solution renfermant 80 parties d'acide acétique et 20 parties d'eau a une densité supérieure à celle de l'acide acétique lui-même.

L'odeur de l'acide acétique est piquante, il est très-

corrosif, et mis en contact avec la peau, il désorganise rapidement l'épiderme.

Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme pâle.

Le chlore remplace l'hydrogène de l'acide acétique; on connaît les dérivés chlorés suivants :

$C^2H^3ClO^2$	$C^2H^2Cl^2O^2$	$C^2HCl^3O^2$
Acide monochloracétique.	Acide bichloracétique.	Acide trichloracétique.

Ces acides chlorés, dont nous n'avons pas à faire l'étude, jouent un grand rôle dans l'histoire de la science; ils furent les premiers corps où l'on constata la substitution du chlore à l'hydrogène, atome par atome, et leur découverte ouvrit aux recherches un nouveau champ d'expériences.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide acétique ou hydrate d'acétyle en chlorure d'acétyle (voy. *Chlorure d'acétyle*, § 63) :

$$C^2H^3O,OH + PhCl^5 = C^2H^3O,Cl + PhOCl^3 + HCl$$

C^2H^3O,OH	$PhCl^5$	C^2H^3O,Cl	$PhOCl^3$	HCl
Acide acétique.	Perchlorure de phosphore.	Chlorure d'acétyle.	Oxychlorure de phosphore.	Acide chlorhydrique.

L'acide acétique fabriqué par la distillation des bois sert surtout à la production des acétates.

57. **Acétates.** — L'acide acétique étant monobasique, les acétates neutres représentent une molécule d'acide, dont l'atome d'hydrogène basique est remplacé par un métal monoatomique, ou 2 molécules d'acide acétique dont les 2 atomes d'hydrogène basique sont remplacés par un métal diatomique :

$C^2H^3O^2H$	$C^2H^3O^2K$	$(C^2H^3O^2)^2Pb$
Acide acétique.	Acétate de potasse.	Acétate neutre de plomb.

Il existe en outre des acétates basiques, combinaisons d'acétates neutres et d'oxydes métalliques.

58. Acétate d'ammoniaque $C^2H^3O^2,AzH^4$. — On sature de gaz ammoniac de l'acide acétique cristallisable; l'acétate d'ammoniaque cristallise en aiguilles radiées, déliquescentes, d'une saveur âcre. La solution aqueuse de ce sel est employée en médecine; on la produit directement en saturant, par du carbonate d'ammoniaque, de l'acide acétique étendu d'eau et marquant 3° au pèse-acide. Cette solution est un liquide incolore, marquant 5° au pèse-acide, neutre au papier de tournesol, d'une odeur légèrement ammoniacale et d'une saveur urineuse. On la désigne ordinairement sous le nom d'*esprit de Mindererus*, mais le véritable esprit de Mindererus, tel qu'on l'obtenait autrefois, est différent. On saturait du vinaigre concentré par du carbonate d'ammoniaque provenant de la distillation sèche de la corne de cerf, par conséquent impur et mélangé d'huiles empyreumatiques; les anciens désignaient ce carbonate d'ammoniaque sous le nom d'esprit volatil de corne de cerf.

L'acétate d'ammoniaque est rapidement absorbé, puis éliminé par la peau et les reins, dont il augmente les sécrétions ; à ce titre, on le prescrit dans la variole, la scarlatine, lorsque l'éruption se fait difficilement; dans certaines affections bronchiques, dans la pneumonie comme diminuant la dyspnée; on l'emploie pour combattre les phénomènes de l'ivresse. Dose : depuis quelques gouttes jusqu'à 30 et même 60 grammes, étendus d'eau sucrée.

59. Acétate de potasse $C^2H^3O^2K$. — Ce sel (*terre foliée de tartre* des anciens) existe dans la séve d'un grand nombre de végétaux; c'est une masse feuilletée, très-légère, très-déliquescente, soluble dans l'alcool. On le prépare facilement en saturant du vinaigre par du car-

bonate de potasse, et évaporant. On l'emploie comme diurétique à la dose de 1 à 4 grammes. L'acétate de soude a les mêmes propriétés, il est presque inusité.

C'est l'acétate de potasse qui dans la calcination des bois se transformant en carbonate de potasse donne naissance à la majeure partie de ce sel, qu'on retrouve dans les cendres.

60. ACÉTATES DE FER. — Ils ne sont pas usités en médecine, mais les arts industriels en consomment de grandes quantités.

On désigne, sous le nom de *pyrolignite de fer*, une solution d'acétate ferrique, qu'on prépare en laissant en contact pendant quelques semaines de l'acide pyroligneux brut et des rognures de tôle. Le pyrolignite de fer est employé dans les ateliers de teinture pour colorer les étoffes en jaune et pour mordancer celles qui doivent être teintes en noir.

61. ACÉTATES DE CUIVRE. — L'*acétate neutre, verdet cristallisé* ou *cristaux de Vénus*, $(C^2H^3O^2)^2 Cu + H^2O$, cristallise par refroidissement, lorsqu'on a mélangé des solutions chaudes de sulfate de cuivre et d'acétate de chaux, et qu'on a filtré la solution pour séparer le sulfate de chaux : ce sont de beaux cristaux, d'un vert bleuâtre, solubles dans cinq fois leur poids d'eau bouillante.

Le *verdet de Montpellier* ou *vert-de-gris* est un mélange de divers acétates basiques de cuivre. On abandonne à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin, l'alcool s'oxyde, passe à l'état d'acide acétique qui attaque le cuivre. et, au bout de quinze jours à trois semaines, les lames du métal sont recouvertes d'une couche de vert-de-gris ; on détache celui-ci et on le pétrit avec un peu de vinasse pour le mettre en boules qu'on dessèche ensuite au soleil.

L'acétate neutre sert à la préparation du vinaigre radical; l'acétate basique est employé en médecine comme escharotique, contre les ulcérations des paupières, les excroissances syphilitiques : tous deux sont consommés dans la peinture à l'huile. Ils sont très-vénéneux; ce sont des acétates de cuivre qui prennent naissance dans les vases en cuivre où l'on a laissé des aliments préparés avec du vinaigre, et qui occasionnent souvent de funestes accidents.

Le vert-de-gris étant soumis à l'ébullition avec une solution d'acide arsénieux s'y combine; le composé d'arsenite et d'acétate neutre de cuivre qui en résulte est d'une belle couleur verte, insoluble dans l'eau; c'est le *vert de Schweinfurt*. On en consomme des quantités notables pour la coloration des papiers peints, des étoffes légères, des fleurs artificielles.

C'est un poison violent, à double titre de composé arsenical et de sel de cuivre : on cite un grand nombre d'empoisonnements survenus chez des individus habitant des appartements tendus de papiers colorés au vert de Schweinfurt, et chez les ouvrières qui fabriquent des robes avec des gazes vertes, sur lesquelles la matière colorante est mal fixée; le vert de Schweinfurt se détachant facilement de l'étoffe et se répandant dans l'air ambiant, est absorbé par les voies respiratoires.

62. ACÉTATES DE PLOMB. — L'*acétate neutre de plomb* $(C^2H^3O^2)^2 Pb + 3H^2O$ cristallise avec 3 molécules d'eau; appelé autrefois *sel* ou *sucre de Saturne*, il s'obtient industriellement par la dissolution de la litharge dans l'acide acétique. Il est en cristaux transparents, légèrement efflorescents, solubles dans une partie et demie d'eau froide; sa saveur d'abord sucrée et astringente laisse un arrière-goût métallique fort désagréable. Il est quelquefois prescrit, à la dose de 1 à 10 centigrammes, pour

combattre les sueurs des phthisiques, les diarrhées rebelles. Il est usité dans la fabrication du chromate de plomb ou jaune de chrôme par double décomposition avec le chromate de potasse.

Il y a plusieurs acétates basiques de plomb : l'acétate sexbasique $(C^2H^3O^2)^2Pb,5PbO,H^2O$ constitue à l'état de solution la majeure partie de l'*extrait de Saturne*. On fait bouillir 9 parties d'eau avec 3 parties d'acétate neutre de plomb, et 1 partie de litharge, jusqu'à ce que celle-ci soit dissoute. La liqueur marquant 35° à l'aréomètre de Baumé est l'extrait de Saturne des pharmacies. Elle est décomposée par le gaz carbonique en carbonate de plomb ou céruse qui se précipite, et en acétate neutre qui reste en solution et n'est pas attaqué par l'acide carbonique. La fabrication industrielle de la céruse par le procédé de Thenard est basée sur cette réaction.

L'addition d'eau de rivière à l'extrait de Saturne donne l'*eau blanche,* ou *eau de Goulard*, d'un usage si fréquent comme résolutive, siccative et astringente. L'aspect laiteux de l'eau de Goulard est dû à des sulfates, carbonates et chlorures de plomb, insolubles et en suspension dans le liquide; ils sont produits par l'action des sels que renferment les eaux de source sur le sous-acétate de plomb.

63. **Ethers acétiques.** — Les éthers acétiques des alcools monoatomiques correspondent aux acétates neutres, un radical hydrocarboné remplaçant l'hydrogène basique de l'acide :

C^2H^3O,OH	C^2H^3O,OC^2H^5
Acide acétique.	Acétate d'éthyle.

Ainsi que nous l'avons vu en parlant des éthers éthyliques, ils dérivent d'une molécule d'un alcool et d'une molécule d'acide acétique, moins une molécule d'eau.

On peut également les rapporter à une molécule d'eau, dont les deux hydrogènes sont substitués l'un par un radical alcoolique, l'autre par un radical acide. La formule de l'éther acétique écrite ainsi :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$$

indique ce rapprochement.

L'*acétate d'éthyle,* ou *éther acétique* proprement dit, se produit lorsqu'on chauffe au bain de sable un mélange de 10 parties d'acétate de sodium, 6 parties d'alcool, et 15 parties d'acide sulfurique. La substance brute est additionnée d'un lait de chaux, séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée.

L'acétate d'éthyle est liquide, incolore, d'une odeur agréable, moins dense que l'eau (0,910 à 0°). Il bout à 74°. Il se dissout dans 7 parties d'eau, le chlorure de calcium le sépare de sa solution aqueuse. La potasse le dédouble facilement en acétate et alcool; il se décompose lentement sous l'influence de l'humidité.

On a employé l'éther acétique en frictions contre le rhumatisme et les névralgies.

L'*acétate d'amyle*, ou *éther amylacétique*, a pour formule $C^7H^{14}O^2 = C^2H^3O^2,C^5H^{11}$; il bout à 125°; il possède une odeur agréable de poires. La parfumerie et la confiserie en usent sous le nom d'essence artificielle de poires pour aromatiser des eaux de toilette et des bonbons.

64. CHLORURE D'ACÉTYLE C^2H^3O,Cl. — Il représente la combinaison d'un atome de chlore et du radical acide monoatomique acétyle C^2H^3O, ou si l'on préfère, le remplacement de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique HCl par ce radical. Il offre avec l'acide acétique les mêmes relations que le chlorure d'éthyle avec l'alcool:

C^2H^5,OH Alcool (hydrate d'éthyle).	C^2H^5Cl Chlorure d'éthyle.
C^2H^3O,OH Acide acétique (hydrate d'acétyle).	C^2H^3OCl Chlorure d'acétyle.

Comme, par la nature de son radical oxygéné, il est moins stable que le chlorure d'éthyle et que l'eau le décompose en acide acétique et en acide chlorhydrique, il ne peut être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate d'acétyle, action qui avec les alcools fournit les éthers chlorhydriques. En remplaçant l'acide chlorhydrique par le perchlorure de phosphore, on évite la production d'eau et l'acide acétique se transforme en chlorure d'acétyle (1) :

C^2H^3O,OH	+	$PhCl^5$	=	C^2H^3OCl	+	$PhOCl^3$	+	HCl
Acide acétique.		Perchlorure de phosphore.		Chlorure d'acétyle.		Oxychlorure de phosphore.		Acide chlorhydrique.

Le perchlorure de phosphore réagissant trop violemment sur l'acide acétique, on lui préfère le trichlorure de phosphore, qu'on ajoute à de l'acétate de soude bien sec :

$PhCl^3$	+	$3(C^2H^3O^2Na)$	=	$3C^2H^3OCl$	+	PhO^3Na^3
Trichlorure de phosphore.		Acétate de soude.		Chlorure d'acétyle.		Phosphite de soude.

Le chlore, dans certaines conditions, donne du chlorure d'acétyle en agissant sur l'aldéhyde, ou hydrure d'acétyle; il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'acétyle est liquide, incolore, mobile, d'une odeur piquante. Il bout à 55°, ses vapeurs sont très-irritantes.

(1) Le perchlorure de phosphore agit de même sur les alcools :

C^5H^{11},OH	+	$PhCl^5$	=	$C^5H^{11}Cl$	+	$PhOCl^3$	+	HCl
Hydrate d'amyle.		Perchlorure de phosphore.		Chlorure d'amyle.		Oxychlorure de phosphore.		Acide chlorhydrique.

Ses réactions sont intéressantes, car elles permettent d'introduire le radical acétyle dans les molécules. Les mêmes réactions appartiennent à tous les chlorures de radicaux acides.

L'eau, les alcalis le décomposent immédiatement :

C^2H^3OCl	+	H^2O	=	C^2H^3O,OH	+	HCl
Chlorure d'acétyle.		Eau.		Acide acétique.		Acide chlorhydrique.

Les alcools agissent comme l'eau en produisant des éthers acétiques :

C^2H^3OCl	+	C^5H^{11},OH	=	C^2H^3O,OC^5H^{11}	+	HCl
Chlorure d'acétyle.		Alcool amylique.		Acétate d'amyle.		Acide chlorhydrique.

Avec l'ammoniaque, il y a double décomposition : production d'acide chlorhydrique qui se combine à l'excès d'ammoniaque et d'une *amide*, provenant de l'introduction du radical acétyle dans l'ammoniaque :

C^2H^3OCl	+	$2AzH^3$	=	$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.$	+	AzH^4Cl
Chlorure d'acétyle.		Ammoniaque.		Acétamide (azoture d'acétyle).		Chlorhydrate d'ammoniaque.

Excepté l'acide formique dont la molécule moins stable est détruite par le perchlorure de phosphore en acide chlorhydrique et acide carbonique, tous les acides monoatomiques, à quelque série qu'ils appartiennent, fournissent des chlorures d'acides ayant les mêmes propriétés caractéristiques, se comportant comme le chlorure d'acétyle avec l'eau, les alcools et l'ammoniaque.

Aux acides polyatomiques correspondent également des chlorures d'acides dont la structure est moins simple, mais doués de réactions analogues.

65. **Acides de la série grasse.** — Les acides de la série grasse homologues de l'acide formique et de l'acide acétique sont :

L'*acide propionique* $C^3H^6O^2$. Il se produit par l'oxydation de l'alcool propylique, par la fermentation de la glycérine étendue d'eau sous l'influence de la levûre de bière et par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle, $C^3H^7Az = C^2H^5,CAz$, qui est le nitrile de l'acide propionique, c'est-à-dire qui représente le propioniate d'ammonium, moins 2 molécules d'eau :

$$\underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{C^2H^5,CAz} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Propionate de potasse.}}{C^3H^5O^2K} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Il bout à 142°; son odeur rappelle à la fois celles de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

L'*acide butyrique* $C^4H^8O^2$. — Cet acide existe dans le beurre où il a été découvert par Chevreul. Les matières sucrées dans l'acte de la fermentation butyrique en fournissent de grandes quantités. On utilise cette transformation pour le préparer. La fermentation butyrique suit la fermentation lactique.

On dissout dans treize litres d'eau bouillante, 3 kilog. de sucre, 15 grammes d'acide tartrique, puis, au bout de quelques jours, on ajoute 120 grammes de vieux fromage, 4 kilog. de lait caillé, et 1500 grammes de craie en poudre. Dans ces conditions, le ferment lactique se développe aux dépens des matières albuminoïdes que lui fournissent le fromage et le lait; quant à la craie, elle sature l'acide lactique à mesure de sa production, le ferment lactique ne vivant pas dans un milieu acide. Au bout de dix jours, à une température de 35°, le tout est converti en lactate de chaux, en même temps qu'il s'est produit de la mannite et de l'alcool. Si l'on abandonne le mélange à lui-même à la même température, en remplaçant l'eau qui s'est évaporée, le lactate de chaux, sous l'influence d'un nouveau ferment, subit la

fermentation butyrique, qui s'accomplit avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Le ferment butyrique est un infusoire en baguettes cylindriques isolées, se développant dans les milieux privés d'oxygène libre:

$$2(C^3H^6O^3) = C^4H^8O^2 + 2CO^2 + H^4$$

Acide lactique. Acide butyrique. Acide carbonique. Hydrogène.

Au bout de trois semaines, la transformation du lactate en butyrate est achevée. Le butyrate est dissous dans l'eau, et traité par une solution de carbonate de soude; le carbonate de chaux se précipite et la solution de butyrate de soude, après avoir été concentrée par la chaleur, est additionnée d'acide sulfurique; la plus grande partie de l'acide butyrique se sépare sous forme d'une couche huileuse que l'on décante et que l'on rectifie.

L'acide butyrique est liquide, incolore, d'une odeur très-désagréable de beurre rance, moins dense que l'eau dans laquelle il est soluble, mais l'addition d'un sel neutre (chlorure de sodium, sulfate de soude) sépare l'acide butyrique de sa solution aqueuse. Il bout à 164°.

Son éther éthylique, le *butyrate d'éthyle*, $C^4H^7O^2,C^2H^5$, se prépare par la distillation d'un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'un peu d'acide sulfurique; c'est un liquide incolore qui s'emploie dans la parfumerie et la confiserie, sous le nom d'*essence d'ananas*, dont il possède l'odeur agréable.

L'*acide valérique*, $C^5H^{10}O^2$. Il se rencontre dans la racine de valériane; l'oxydation de l'alcool amylique, ou huile de pommes de terre, $C^5H^{12}O$, par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique le fournit facilement. Il est incolore, fluide, d'une odeur désagréable; il bout à 175°, et est soluble dans l'eau.

Le *valérate d'amyle* $C^5H^9O^2,C^5H^{11}$ a une odeur de pommes très-agréable ; il constitue l'*essence de pommes* artificielle.

L'*acide caproïque*, $C^6H^{12}O^2$. Il bout à 198° ; il existe dans le beurre de vache, le beurre de coco.

L'*acide œnanthylique*, $C^7H^{14}O^2$. Il bout à 213°, c'est un produit d'oxydation de l'huile de ricin.

L'*acide caprylique*, $C^8H^{16}O^2$. On le trouve dans les résidus de distillation de l'alcool amylique à l'état de caprylate d'amyle ; il bout à 236°.

L'*acide pélargonique*, $C^9H^{18}O^2$, extrait de l'huile volatile de *Pelargonium roseum*. Il bout à 266°.

L'*acide caprique*, $C^{10}H^{20}O^2$. Il existe dans le beurre de vache et le beurre de coco ; il est solide et fond à 27°.

L'*acide laurique*, $C^{11}H^{22}O^2$. Il s'extrait des baies de laurier, et fond à 43°.

L'*acide myristique*, $C^{14}H^{28}O^2$. Il se retire du beurre de muscade ; il fond à 53°.

L'*acide palmitique*, $C^{16}H^{32}O^2$. Il fond à 62°. A l'état de palmitate de cétyle, il constitue le blanc de baleine ; l'huile de palme est essentiellement formée de tripalmitate de glycérine, ou tripalmitine. Presque tous les corps gras renferment de la tripalmitine.

L'*acide margarique*, $C^{17}H^{34}O^2$. Il fond à 60°. A l'état de margarine ou éther margarique de la glycérine, il se rencontre dans la plupart des huiles et des graisses (1).

L'*acide stéarique* $C^{18}H^{36}O^2$. Il fond à 69°, et forme à l'état de stéarine la plus grande partie des corps gras solides.

Ces trois acides s'obtiennent par la saponification des corps gras (voyez *Glycérine*). Ce sont ces mé-

(1) Suivant Heintz, ce qu'on a désigné sous le nom d'acide margarique ne serait qu'un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique.

langes d'acides palmitique, margarique et stéarique, où domine ce dernier qui constituent la bougie dite stéarique. Les savons sont des stéarates et palmitates de soude et de potasse.

L'*acide arachique*, $C^{20}H^{40}O^2$, fusible à 75°, et l'*acide bénique* $C^{22}H^{44}O^2$, fusible à 76°, tous deux retirés de l'huile de ben.

L'*acide cérotique*, $C^{27}H^{54}O^2$. Il fond à 78°; il forme la partie de la cire d'abeilles, appelée autrefois *cérine*, qui se dissout dans l'alcool bouillant. La cire de Chine est un cérotate de céryle.

L'*acide mélissique*, $C^{30}H^{60}O^2$, fusible à 88°. On l'obtient en fondant avec la potasse l'alcool myricique $C^{30}H^{62}O$, qui existe à l'état de palmitate dans la cire d'abeilles.

65 *bis*. Tels sont les acides de la série grasse; ils dérivent d'alcools monoatomiques, et peuvent être rangés dans la formule générale $C^nH^{2n}O^2$. Leurs réactions sont les mêmes; ils sont monobasiques, et donnent naissance à des éthers; traités par le perchlorure de phosphore, ils se convertissent en chlorures d'acides. Ils représentent un radical acide substitué dans l'eau à un atome d'hydrogène :

CHO,OH	C^2H^3O,OH	C^3H^5O,OH
Hydrate de formyle.	Hydrate d'acétyle.	Hydrate de propionyle.

Si l'on considère avec soin ces formules, on voit qu'on peut les décomposer, et que toutes renferment un groupe $CO,OH = CO^2H$. Ce groupe est uni à l'hydrogène dans l'acide formique, à un radical alcoolique dans les autres acides :

$$CHO,OH = H,CO^2H$$
Acide formique.

$$C^2H^3O,OH = CH^3,CO^2H$$
Acide acétique ou méthylformique.

$$C^3H^5O,OH = C^2H^5,CO^2H$$
Acide propionique ou éthylformique.

$$C^4H^7O,OH = C^3H^7,CO^2H$$
Acide butyrique ou propylformique, etc.

Tous les acides organiques monobasiques, quels qu'ils soient, sont donc constitués par l'union d'un radical hydrocarboné et du groupe CO^2H; et toutes les fois que le groupe CO^2H existe dans un corps quelconque, ce corps fait fonction d'acide. Par conséquent, dans les acides, c'est le groupe CO^2H qui les caractérise et qui possède la propriété de faire la double décomposition avec les bases. Les acides monobasiques ne renferment qu'un groupe CO^2H; les acides bibasiques que nous verrons plus loin en renferment deux, etc. La basicité d'un acide organique est indiquée par le nombre de groupes CO^2H qui existent dans sa molécule.

66. **Amides et nitriles.**—Les radicaux acides de même que les radicaux alcooliques, se substituent à l'hydrogène de l'ammoniaque ; ces azotures acides sont appelés amides. On ne connaît encore que les composés correspondant aux ammoniaques primaires et secondaires :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right.$$

Ammoniaque. — Acétamide (amide primaire). — Diacétamide (amide secondaire).

Les amides primaires dont seules nous parlerons, se produisent dans l'action des éthers ou des chlorures d'acides sur l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Acétamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl}$$

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O^2,C^2H^5} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Acétamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH}$$

Elles représentent un sel ammoniacal moins une molécule d'eau, et de fait on peut les obtenir par la déshydratation de sels ammoniacaux,

$$C^2H^3O^2,AzH^4 - H^2O = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right.$$

Acétate d'ammonium. — Eau. — Acétamide.

Aussi leur caractère principal est de pouvoir régénérer un sel ammoniacal en fixant les éléments de l'eau : ainsi l'acétamide, chauffée à une température élevée avec de l'eau, se convertit en acétate d'ammoniaque.

La décomposition des amides se fait plus facilement lorsqu'on les traite par un cali ; dans ce cas, il se dégage de l'ammoniaque, et l'acide du sel ammoniacal se retrouve à l'état de sel alcalin :

$$C^2H^3O,AzH^2 + KHO = C^2H^3O^2K + AzH^3$$

Acétamide. — Potasse. — Acétate de potasse. — Ammoniaque.

Les amides des acides monoatomiques n'ont pour nous qu'un intérêt théorique ; il n'en est pas de même des amides des acides polyatomiques ; un grand nombre de ces amides complexes se rencontrent dans l'organisme, où elles jouent un rôle important ; telle est l'amide carbonique, ou urée. Nous les étudierons plus loin.

Les amides primaires de la série grasse, homologues de l'acétamide, étant distillées avec de l'anhydride phosphorique, perdent une molécule d'eau, et les corps qui dérivent de cette déshydratation constituent les *nitriles*. Les nitriles sont identiques avec les cyanures de radicaux alcooliques ou éthers cyanhydriques (voir § 78).

$$C^2H^3O,AzH^2 - H^2O = C^2H^3Az = CH^3,CAz$$

Acétamide. — Eau. — Nitrile acétique, ou cyanure de méthyle.

Les nitriles diffèrent donc des sels ammoniacaux correspondants par deux molécules d'eau qu'ils ont en moins ; et en s'assimilant $2H^2O$, ils régénèrent les sels ammoniacaux.

$$C^2H^3Az + 2H^2O = C^2H^3O^2,AzH^4$$

Nitrile acétique. — Eau. — Acétate d'ammoniaque.

Cette fixation a lieu plus rapidement par l'ébullition des nitriles avec la potasse; l'acide est alors à l'état de sel de potasse et l'ammoniaque se dégage :

$$C^2H^3Az + KHO + H^2O = C^2H^3O^2K + AZH^3$$

Nitrile acétique. — Potasse. — Eau. — Acétate de potasse. — Ammoniaque.

Cette réaction est générale; elle permet de préparer tous les acides de la série grasse avec les éthers cyanhydriques qu'on peut obtenir avec les iodures alcooliques et le cyanure de potassium (§ 78).

La déshydratation des sels ammoniacaux et la formation de nitriles s'opère souvent par simple distillation, sans l'intervention d'un agent déshydratant comme l'acide phosphorique. Le formiate d'ammoniaque chauffé brusquement à 200° perd deux molécules d'eau et se convertit en son nitrile :

$$CHO^2,AzH^4 - 2H^2O = CAzH$$

Formiate d'ammonium. — Eau. — Nitrile formique.

Le nitrile formique, premier terme de la série homologue des nitriles des acides gras, n'est autre que l'acide cyanhydrique avec lequel nous étudierons les nombreux composés du cyanogène.

CHAPITRE VII

COMPOSÉS DU CYANOGÈNE

Cyanogène. — Acide cyanhydrique. — Cyanures métalliques. — Ferrocyanures. — Cyanures alcooliques. — Fulminates.

67. **Cyanogène.** — L'acide cyanhydrique, nitrile de l'acide formique, nous conduit de l'étude des acides gras à celle des nombreuses combinaisons du cyanogène. Dans l'acide cyanhydrique CAzH, l'atome de carbone tétratomique est saturé par un atome d'azote qui fonctionne comme triatomique et par un atome d'hydrogène :

$$\text{CAzH} = \text{C} \begin{cases} \equiv \text{Az} \\ - \text{H} \end{cases}$$

En perdant un atome d'hydrogène, l'acide cyanhydrique laisse un groupe non saturé, CAz, cyanogène qui fonctionne comme radical monoatomique, et existe à ce titre dans une foule de composés, comme CAzK cyanure de potassium, CAzC^2H^5 cyanure d'éthyle, etc. Deux groupes CAz monoatomiques s'unissant l'un à l'autre fournissent le cyanure de cyanogène ou cyanogène libre $(\text{CAz})^2 = \text{C}^2\text{Az}^2$.

Le groupe CAz se comporte dans un grand nombre de réactions comme un corps simple dont les affi-

(1) Le nom de cyanogène s'applique au groupe CAz dans ses combinaisons : ainsi on dit que le cyanure de potassium est une combinaison de cyanogène et de potassium. Employé seul, il désigne le dicyanogène, ou cyanure de cyanogène 2(CAz).

nités se rapprochent de celles du chlore ; c'est le premier exemple d'un radical composé fonctionnant comme un élément. Ses propriétés ont été découvertes par Gay-Lussac. On l'écrit souvent Cy = CAz. Ainsi CyK cyanure de potassium pour CAzK, CyNa pour CAzNa.

Les cyanures métalliques se produisent toutes les fois que des matières azotées sont calcinées au contact des alcalis. Lorsqu'on dirige un courant d'air atmosphérique dans un mélange incandescent de baryte caustique et de charbon, l'azote de l'air se combine au charbon et la masse renferme du cyanure de baryum.

Le cyanogène libre, ou dicyanogène $Cy^2 = C^2Az^2$, se rencontre dans les gaz qui se dégagent des hauts fourneaux où l'on traite le minerai de fer par la houille. L'oxalate d'ammoniaque soumis à la distillation sèche se dédouble en eau et en cyanogène :

$$\underset{\text{Oxalate neutre d'ammonium.}}{C^2O^4(AzH^4)^2} = \underset{\text{Eau.}}{4H^2O} + \underset{\text{Cyanogène.}}{(CAz)^2}$$

Le procédé d'obtention habituel consiste à distiller le cyanure de mercure bien sec dans une petite cornue de verre :

$$\underset{\text{Cyanure mercurique.}}{(CAz)^2Hg} = \underset{\text{Mercure.}}{Hg} + \underset{\text{Cyanogène.}}{(CAz)^2}$$

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur piquante qui rappelle celle des amandes amères, d'une densité de 1,8064 par rapport à l'air ; l'eau en absorbe 4 fois 1/2 son volume, l'alcool 23 fois.

Entre 25° et 30° au-dessous de zéro, il se liquéfie, et par un froid plus intense il se prend en une masse solide, cristalline, radiée, qui ressemble à de la glace et fond à — 34°.

Il brûle avec une flamme pourpre sur les bords, en produisant de l'acide carbonique et de l'azote. Sa solution aqueuse se décompose rapidement à la lumière; il se dépose des flocons noirs d'une matière mal déterminée, appelée acide azulmique, et il reste en solution de l'urée, du carbonate, du cyanhydrate et de l'oxalate d'ammoniaque.

En présence du potassium, il se comporte exactement comme le chlore. Si dans une petite cloche courbe renversée sur le mercure et à moitié remplie de cyanogène, on introduit un petit morceau de potassium et qu'on chauffe, il y a combinaison directe et la combinaison s'effectue avec dégagement de lumière :

$(CAz)^2$	+	K^2	=	$2(CAzK)$
Cyanogène.		Potassium.		Cyanure de potassium.

Le carbonate de potasse chauffé au rouge dans une atmosphère de cyanogène se convertit en cyanure et en cyanate : cette réaction est analogue à celle du chlore qui fournit du chlorure et de l'hypochlorite :

Cl^2	+	CO^3K^2	=	KCl	+	$KClO$	+	CO^2
Chlore.		Carbonate de potasse.		Chlorure de potassium.		Hypochlorite de potasse.		Acide carbonique.
Cy^2	+	CO^3K^2	=	KCy	+	$KCyO$	+	CO^2
yanogène.		Carbonate.		Cyanure de potasse.		Cyanate de potasse.		Acide carbonique.

68. **Acide cyanhydrique** (*Acide prussique*) CAzH. — Il existe dans les eaux distillées de laurier-cerise, d'amandes amères et des fruits à noyaux, dans le suc de la racine du *Jatropha manihot*. La distillation sèche des substances azotées et l'oxydation par l'acide azotique de certains composés organiques fournissent de l'acide cyanhydrique.

Le formiate d'ammonium chauffé brusquement à 200° se dédouble suivant l'équation :

CHO^2,AzH^4	—	$2H^2O$	=	$CAzH$
Formiate d'ammoniaque.		Eau.		Acide cyanhydrique.

On le prépare complétement pur et anhydre en distillant un mélange de 16 parties de ferrocyanure de potassium, de 7 parties d'acide sulfurique concentré et de 14 parties d'eau. On emploie une cornue dont le col est

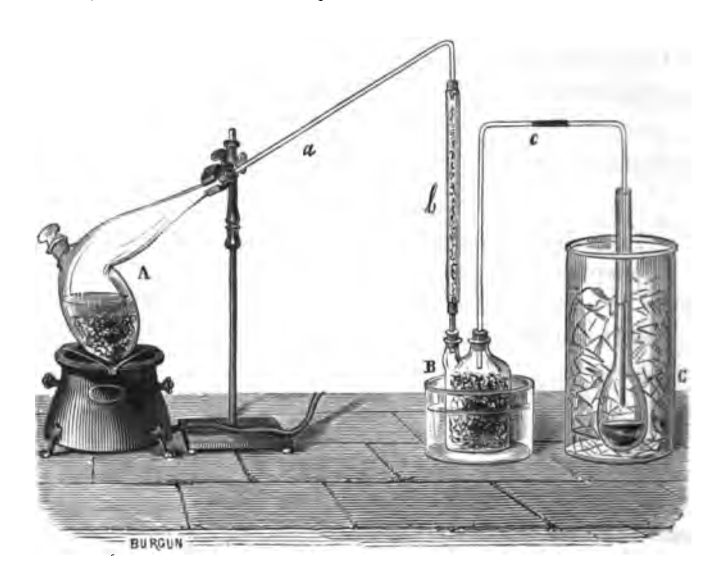


Fig. 6. — Préparation de l'acide cyanhydrique anhydre.

relevé et muni d'un long tube *a*, également incliné, pour que les vapeurs se condensent et refluent dans la cornue. Le tube *a* se rend dans un tube plus large *b*, renfermant des fragments de chlorure de calcium, et en com-

munication avec un flacon à deux tubulures B rempli également de chlorure de calcium et plongé dans de l'eau tiède maintenue à 30° pour que les vapeurs d'acide cyanhydrique ne s'y arrêtent pas. L'autre tubulure du flacon B est munie d'un tube abducteur *e*, qui conduit l'acide cyanhydrique dans un matras à long col, entouré d'un mélange réfrigérant C.

On chauffe la cornue, l'acide cyanhydrique mélangé d'eau distille, la plus grande partie de l'eau se condense dans le col de la cornue, les portions qu'entraîne l'acide cyanydrique sont retenues par le chlorure de calcium; et l'acide cyanhydrique anhydre se condense dans le récipient (1). (Fig. 6.)

Quand on veut avoir de l'acide cyanhydrique aqueux il suffit de chauffer le mélange de ferrocyanure, d'acide sulfurique et d'eau, et de recevoir le liquide distillé dans un récipient fortement refroidi.

L'acide cyanhydrique qui est quelquefois employé en médecine, est d'une conservation presque impossible et d'un difficile maniement; aussi a-t-on conseillé d'opérer comme il suit pour avoir instantanément une solution d'acide cyanhydrique titrée sans avoir recours à la distillation. A une solution de 9 parties d'acide tartrique, on ajoute 4 parties de cyanure de potassium, il se précipite de la crême de tartre; on décante le liquide qui est une solution d'acide cyanhydrique renfermant des traces de crême de tartre.

Anhydre, l'acide cyanhydrique est liquide, incolore, d'une densité de 0,7058 à 18°. Il se solidifie à — 15°, et bout à 26°,5. Il se mêle à l'eau en toutes proportions; il est soluble dans l'alcool, son odeur est celle de l'essence d'amandes amères. Il se décompose spontané-

(1) Voir les équations de la réaction, § 74.

ment, surtout sous l'influence de la lumière ; des traces d'acides minéraux le rendent plus stable.

Comme il est le nitrile de l'acide formique, c'est-à-dire le formiate d'ammoniaque moins deux molécules d'eau, il régénère les éléments de ce sel, sous l'influence des acides ou des alcalis. Quand on le mélange avec de l'acide chlorhydrique concentré, il s'échauffe, et se convertit en chlorhydrate d'ammoniaque et acide formique :

$$CAzH + H^2O + HCl = CH^2O^2 + AzH^4Cl$$

$CAzH$	H^2O	HCl	CH^2O^2	AzH^4Cl
Acide cyanhydrique.	Eau.	Acide chlorhydrique.	Acide formique.	Chlorhydrate d'ammoniaque.

Un courant de gaz chlorhydrique dirigé dans de l'acide cyanhydrique anhydre s'y combine ; l'existence de ce chlorhydrate d'acide cyanhydrique $CAzH,HCl$, prouve qu'il se comporte quelquefois comme une base ; l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique fournissent des composés analogues. (A. Gautier.)

Avec les oxydes métalliques, il fait la double décomposition comme le fait l'acide chlorhydrique :

$$2HCl + HgO = 2HgCl^2 + H^2O$$

$2HCl$	HgO	$2HgCl^2$	H^2O
Acide chlorhydrique.	Oxyde mercurique.	Chlorure mercurique.	Eau.

$$2CyH + HgO = 2HgCy^2 + H^2O$$

$2CyH$	HgO	$2HgCy^2$	H^2O
Acide cyanhydrique.	Oxyde mercurique.	Cyanure mercurique.	Eau.

Les réactions suivantes sont caractéristiques, et permettent de déceler la présence de l'acide cyanhydrique.

Avec l'azotate d'argent, il donne un précipité de cyanure d'argent, blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque, ressemblant au chlorure, mais s'en distinguant en ce qu'il est soluble dans l'acide azotique bouillant.

En présence des alcalis, il précipite les sels de fer :

en opérant comme il suit, on caractérise l'acide cyanhydrique par la production de bleu de Prusse.

Au liquide qui renferme de l'acide cyanhydrique on ajoute un peu de potasse caustique, puis quelques gouttes de sulfate ferreux contenant du sulfate ferrique. Il se forme un précipité qu'on traite par l'acide chlorhydrique en excès; celui-ci dissout l'oxyde ferrique qui s'était déposé, et laisse apparaître la couleur bleu foncé du liquide, due au bleu de Prusse en suspension.

Un procédé très-sensible consiste à faire passer l'acide cyanhydrique à l'état de sulfocyanure d'ammonium, ce qui se fait en chauffant sur un verre de montre quelques gouttes de la solution cyanhydrique avec du sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à décoloration. Le sulfocyanure d'ammonium additionné d'une goutte d'un sel ferrique donne une coloration rouge de sang intense, due à du sulfocyanure ferrique. Cette réaction permet de reconnaître l'acide cyanhydrique alors qu'il ne peut plus être décelé à l'état de bleu de Prusse.

69. Action de l'acide cyanhydrique sur l'économie. — L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus violents que l'on connaisse; à la dose de 5 centigrammes en une seule fois, il peut amener la mort chez l'homme; versé sur la langue, instillé sur l'œil, ou absorbé par les voies respiratoires, il amène les mêmes effets. Lorsqu'on en respire de petites quantités, il cause des douleurs de poitrine très-vives, et un sentiment d'oppression qui dure plusieurs heures; à une dose plus élevée, il occasionne la mort, après avoir déterminé de violents accès tétaniques; enfin, il agit à dose foudroyante, et l'individu empoisonné succombe deux ou cinq minutes après l'ingestion du poison. Chez les animaux de petite taille, la mort est instantanée. Suivant M. Coye,

l'acide cyanhydrique n'a pas d'action spéciale sur le système nerveux; il agit sur l'appareil circulatoire, et la mort arrive par suspension des mouvements du cœur; les convulsions qu'on observe quelquefois résultent du défaut d'afflux du sang à la moelle épinière.

On a introduit l'acide cyanhydrique dans la thérapeutique, comme calmant dans les toux nerveuses, l'asthme, la coqueluche, etc.; l'acide cyanhydrique médicinal renferme en poids 1 partie d'acide cyanhydrique pour 8 parties et demie d'eau, ou 1 volume d'acide pour 6 volumes d'eau. D'après les observations dues à Becquerel, il paraît que l'acide cyanhydrique est un mauvais médicament, sans aucune influence contre les maladies pour lesquelles on l'a recommandé.

On ne connaît pas de véritable contre-poison de l'acide cyanhydrique; le chlore, l'ammoniaque qui fournissent avec lui des composés presque aussi vénéneux ont été conseillés, mais s'ils ont donné de bons résultats, c'est qu'ils ont agi comme excitants et non comme contre-poisons. Le seul procédé efficace contre les empoisonnements par l'acide cyanhydrique ou les cyanures consiste en affusions froides le long de la colonne vertébrale et sur l'occiput.

Dans l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique, ou par les substances qui lui doivent leur action toxique (eau distillée de laurier-cerise, d'amandes amères), les organes et surtout l'estomac, exhalent, la plupart du temps, l'odeur des amandes amères. Dans ce cas on peut isoler l'acide cyanhydrique avec ses réactions caractéristiques. A cet effet, dans une cornue en communication avec un récipient refroidi par de la glace, on introduit l'estomac et son contenu, on ajoute de l'eau distillée, et on chauffe de manière à ce que le quart du liquide passe dans le récipient. Tout l'acide

cyanhydrique contenu dans les organes distille, et on le reconnaît non-seulement à l'odeur, mais encore en le transformant en bleu de Prusse et en sulfocyanure ferrique, d'après les procédés indiqués plus haut. — Si l'empoisonnement paraît avoir eu lieu par un cyanure métallique, on doit ajouter de l'acide acétique au contenu de la cornue, avant de procéder à la distillation. Il est essentiel de s'assurer que l'estomac ne renfermait pas de ferrocyanure de potassium, sel non vénéneux, et qu'on a quelqucfois administré comme médicament, car le ferrocyanure en présence des acides de l'estomac pourrait fournir de l'acide cyanhydrique qui passerait à la distillation. Quand l'estomac renferme du ferrocyanure, les eaux de lavage dė cet organe fournissent immédiatement la coloration du bleu de Prusse par l'addition d'un sel ferrique.

70. **Cyanures métalliques.** — CYANURE DE POTASSIUM CyK. — On calcine au rouge dans une cornue de grès le ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune de potasse; quand la cornue est refroidie, on la brise et l'on trouve une masse noire composée de charbon, de carbure de fer, et de cyanure de potassium; on pulvérise cette masse, et on l'épuise par l'alcool de 80° bouillant qui dissout le cyanure et l'abandonne par l'évaporation.

Il s'obtient moins pur, mais plus économiquement, avec un mélange intime de trois parties de carbonate de potasse et de 1 partie de ferrocyanure de potassium, que l'on chauffe au rouge dans un creuset de fer; il se dégage de l'acide carbonique et la potasse se combinant au cyanogène donne tout à la fois du cyanure et du cyanate. Ceux-ci fondent en une masse incolore, tandis que le fer se dépose au fond du creuset. On décante la masse liquide qui se solidifie immédiatement,

et qui constitue le cyanure de potassium fondu des photographes.

Le cyanure de potassium cristallise en cubes, il est très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse s'altère rapidement en fournissant de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, du formiate et du carbonate de potasse. Sa saveur est âcre, alcaline et amère; son odeur est celle de l'acide cyanhydrique. Il est très-vénéneux.

Chauffé avec un oxyde métallique facilement réductible, comme l'oxyde de plomb, il s'empare de son oxygène, passe à l'état de cyanate de potassium CAzOK, et met le métal en liberté; cette propriété réductrice du cyanure de potassium le fait employer dans les essais au chalumeau. Fondu avec du soufre, il se convertit en sulfocyanate CAzSK.

Le cyanure de potassium dissout le chlorure d'argent : à ce titre il est usité dans l'art de la photographie; il dissout aussi le cyanure d'argent, et le cyanure double qui en résulte est employé pour l'argenture galvanique.

Le cyanure de potassium est un poison presque aussi énergique que l'acide cyanhydrique; il amène la mort à la dose de quelques centigrammes. Trousseau l'a conseillé en lotions (50 centigrammes pour 100 grammes) pour combattre les névralgies et les migraines.

71. Cyanure de zinc. $ZnCy^2$. —Blanc, insoluble dans l'eau et l'alcool, il se précipite par l'addition d'une solution de sulfate de zinc à une solution de cyanure de potassium. Il a été employé comme antispasmodique.

72. Cyanure de mercure. $HgCy^2$. — A une solution aqueuse et étendue d'acide cyanhydrique, on ajoute de

l'oxyde de mercure finement pulvérisé, en ayant la précaution de pas saturer entièrement l'acide, car un excès d'oxyde de mercure fournirait de l'oxydo-cyanure mercurique. Par la concentration de la solution, le cyanure de mercure cristallise sous forme de petits prismes à base carrée, incolores, opaques, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le cyanure de mercure a été conseillé comme antisyphilitique pour combattre les affections rebelles; d'après certains auteurs, il serait plus avantageux que le sublimé corrosif. La liqueur antisyphilitique de Chaussier contient 2 centigrammes de cyanure mercurique pour 30 grammes d'eau distillée; on la prescrit aux mêmes doses que la liqueur de Van Swieten.

73. **Ferrocyanures.** — Le cyanure de potassium dissout le cyanure d'argent, le cyanure de zinc. Dans ces cyanures doubles, les propriétés des métaux qui y sont introduits ne sont pas masquées; il est d'autres cyanures doubles, au contraire, dans lesquels un des métaux est dissimulé, tels sont : les ferrocyanures et l ferricyanures, dans lesquels les réactifs ordinaires fer n'indiquent pas la présence de cet élément.

Le ferrocyanure de potassium, point de départ de tous les ferrocyanures, a pour formule à l'état anhydre $(FeCy^6)K^4$.

Par double décomposition avec les sels métalliques, il remplace le potassium par d'autres métaux; ainsi on a le ferrocyanure d'argent $(FeCy^6)Ag^4$, le ferrocyanure de baryum $(FeCy^6)Ba^2$ (le baryum étant diatomique, deux atomes de ce métal valent quatre atomes de potassium). En traitant le ferrocyanure de potassium par l'acide chlorhydrique, on obtient le ferrocyanure d'hydrogène ou acide ferrocyanhydrique $(FeCy^6)H^4$. A l'inspection de ces formules, on voit qu'un groupe $FeCy^6$

s'est transporté intact dans les divers composés, et qu'il fonctionne comme un radical tétratomique; à ce radical tétratomique, composé de 6 groupes cyanogène et d'un atome de fer, on a donné le nom de ferrocyanogène ou cyanofer; ses combinaisons avec les métaux sont les ferrocyanures ou cyanoferrures.

74. FERROCYANURE DE POTASSIUM (*Prussiate de potasse*). — Il est fabriqué industriellement par la calcination des matières animales azotées, comme les cheveux, la peau, le sang desséché, les vieux cuirs, etc., avec le carbonate de potasse, épuisement de la masse calcinée par l'eau, et addition de sulfate ferreux à la solution. Dans la calcination, le charbon et l'azote des matières animales fournissent du cyanogène, tandis que l'excès de charbon réduit le carbonate de potasse avec dégagement d'oxyde de carbone et mise en liberté de potassium qui s'unit au cyanogène. Les liqueurs provenant du lavage de la masse calcinée renferment alors du cyanure de potassium que le sulfate ferreux transforme en ferrocyanure :

$$\underset{\text{Cyanure de potassium.}}{6(CyK)} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SO^4Fe} = \underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{FeCy^6K^4} + \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{SO^4K^2}$$

Les solutions de ferrocyanure sont concentrées par l'évaporation, et le sel qui se dépose est purifié par de nouvelles cristallisations.

Le ferrocyanure de potassium cristallise avec trois molécules d'eau ; sa formule est $FeCy^6K^4 + 3H^2O$. Ses cristaux, souvent très-volumineux, sont des prismes à base carrée, jaune-citron, tendres, flexibles, d'un éclat vitreux, d'une saveur tout à la fois salée et amère. Il est soluble dans deux parties d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool ; à 100°, il perd son eau de cristallisation,

et se présente sous l'aspect d'une poudre blanche. Il fond au-dessous du rouge, en un mélange de cyanure de potassium KCy, et de carbure de fer; cette réaction permet de préparer le cyanure de potassium pur. Chauffé avec du carbonate de potasse, il se décompose en fer métallique et en cyanure impur mélangé de cyanate (cyanure de potassium fondu).

Avec l'acide sulfurique, il se comporte différemment suivant la concentration de l'acide et la température de la réaction.

L'acide sulfurique étendu le convertit à froid en acide ferrocyanhydrique $FeCy^6H^4$,

$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{FeCy^6K^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2(SO^4H^2)} = \underset{\text{Acide ferrocyanhydrique.}}{FeCy^6H^4} + \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{2SO^4K^2}$$

Si l'on chauffe, il se produit de l'acide cyanhydrique, du sulfate de potasse et du ferrocyanure ferroso-potassique $(FeCy^6)Fe^2K^2$; c'est à l'aide de cette réaction qu'on prépare l'acide cyanhydrique.

Elle a lieu en trois phases : tout d'abord l'acide sulfurique met de l'acide ferrocyanhydrique en liberté, comme précédemment, mais à la température où l'on opère, l'excès d'acide sulfurique décompose l'acide ferrocyanhydrique, comme il suit :

$$\underset{\text{Acide ferrocyanhydrique.}}{FeCy^6H^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SO^4Fe} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{6(CyH)}$$

et le sulfate ferreux au contact du ferrocyanure de potassium en excès donne du sulfate de potasse et du ferrocyanure ferroso-potassique :

$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{FeCy^6K^4} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SO^4Fe} = \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{SO^4K^2} + \underset{\text{Ferrocyanure ferroso-potassique.}}{(FeCy^6)K^2Fe}$$

Enfin le ferrocyanure de potassium avec l'acide sulfurique concentré dégage de l'oxyde de carbone; c'est là un des modes d'obtention de ce corps. (Voy. § 101.)

Traité en solution aqueuse par un courant de chlore, il donne du chlorure et du ferricyanure de potassium :

$2(FeCy^6K^4)$	+	Cl^2	=	$2KCl$	+	$Fe^2Cy^{12}K^6$
Ferrocyanure de potassium.		Chlore.		Chlorure de potassium.		Ferricyanure de potassium.

La solution de ferrocyanure de potassium précipite plupart des sels métalliques; le ferrocyanure de cuivre $FeCy^6Cu^2,3H^2O$ est rouge-marron; le ferrocyanure de zinc $FeCy^6Zn^2,3H^2O$ est blanc. Avec les sels ferreux, le précipité est blanc, bleuissant à l'air et constitué, comme nous l'avons dit, par du ferrocyanure ferroso-potassique; avec les sels ferriques le ferrocyanure de potassium donne un précipité de ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse :

$3(FeCy^6K^4)$	+	$2Fe^2Cl^6$	=	$(FeCy^6,^3Fe^4$	+	$12KCl$
Ferrocyanure potassique.		Chlorure ferrique.		Ferrocyanure ferrique.		Chlorure de potassium.

75. Ferrocyanure ferrique (*bleu de Prusse*) $(FeCy^6)^3Fe^4 + 18H^2O$. — Il renferme 18 molécules d'eau, dont on ne peut le priver par la chaleur sans le décomposer en partie; il prend naissance toutes les fois qu'on ajoute un sel ferrique à un ferrocyanure soluble, ou qu'un cyanure est en présence d'un mélange de sels ferriques et ferreux.

Le bleu de Prusse est en masses d'un bleu foncé, inodores, insipides, dont la cassure offre un reflet cuivré. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides faibles, les huiles : il se dissout dans l'acide oxalique en conservant sa couleur; cette solution est employée comme encre bleue.

La potasse en sépare de l'oxyde ferrique hydraté, tandis que du ferrocyanure de potassium reste en dissolution.

Le ferrocyanure de potassium est employé dans la teinture et l'impression; lorsqu'on veut colorer un tissu par le bleu de Prusse, on commence par y imprimer de l'hydrate ferrique, puis on le passe dans un bain de ferrocyanure de potassium et d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire dans une solution d'acide ferrocyanhydrique, qui se convertit en bleu de Prusse en présence de l'hydrate ferrique. Le bleu de Prusse lui-même est usité dans la fabrication des papiers peints, dans la peinture à l'huile, l'azurage du papier; la couleur qu'il fournit sur les fibres textiles est assez solide à l'air et au contact des acides, mais ne résiste pas au savon et surtout aux alcalis.

Le prussiate de potasse entre dans la composition d'une poudre très-explosible (poudre blanche) formée de prussiate de potasse, de chlorate de potasse et de sucre. Cette poudre, qui détone par le choc, est surtout destinée à charger des fourneaux de mines, des torpilles, etc.

Il n'est pas vénéneux. On a vanté comme fébrifuge un mélange d'urée et de prussiate de potasse, sous le nom impropre d'hydrocyanate de potasse et d'urée; cette préparation est tombée en désuétude, comme tous les prétendus succédanés des sels de quinine. Il agit surtout comme diurétique prescrit à la même dose que l'azotate de potasse. Le bleu de Prusse, également préconisé contre les fièvres intermittentes, est inusité.

Acide ferrocyanhydrique $FeCy^6H^4$. — Il est aux ferrocyanures ce que l'acide cyanhydrique est aux cyanures; il se précipite sous forme de paillettes minces et blanches, par l'addition d'acide chlorhydrique à une

solution concentrée de prussiate de potasse. Il est soluble dans l'eau et l'alcool ; il se décompose rapidement à l'air par absorption d'oxygène en acide cyanhydrique et bleu de Prusse.

76. **Ferricyanures.** — Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de ferrocyanure de potassium, la réaction a lieu dans le sens suivant :

$2(FeCy^6K^4)$	+	Cl^2	=	$(Fe^2Cy^{12})K^6$	+	$2KCl$
Ferrocyanure de potassium.		Chlore.		Ferricyanure de potassium.		Chlorure de potassium.

Deux molécules de ferrocyanure se sont doublées avec perte de deux atomes de potassium. Le ferricyanure de potassium représente, en d'autres termes, un groupement hexatomique Fe^2Cy^{12}, lié à 6 atomes de potassium : ce groupement, comme le ferrocyanogène, se transporte dans d'autres molécules et constitue de même un radical appelé ferricyanogène. Dans les ferricyanures, il est uni à six atomes de métaux monoatomiques, ou à trois atomes de métaux diatomiques :

Ferricyanure de sodium	$Fe^2Cy^{12}Na^6$
— de baryum (diatomique).	$Fe^2Cy^{12}Ba^3$
— de calcium (diatomique).	$Fe^2Cy^{12}Ca^3$

Il existe de même un acide ferricyanhydrique $Fe^2Cy^{12}H^6$.

77. Ferricyanure de potassium. — On le prépare par l'action d'un courant de chlore sur une solution de ferrocyanure, jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus les sels ferriques. Par évaporation et concentration de la liqueur, il cristallise en grands prismes rhomboïdaux obliques, d'un rouge foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Chauffé à la flamme d'une bougie, il brûle avec vivacité en pétillant et lançant des étincelles d'oxyde de fer.

Sa solution aqueuse est d'un jaune foncé. En présence de la potasse et d'un corps oxydable, il agit comme oxydant; l'oxygène de la potasse se porte sur la matière oxydable, et le potassium se combinant au ferricyanure le fait passer à l'état de ferrocyanure : ainsi une solution d'hydrate de plomb dans la potasse chauffée à l'ébullition avec du ferricyanure de potassium donne du peroxyde de plomb et du ferrocyanure :

$$\underset{\text{Potasse.}}{2KHO} + \underset{\text{Hydrate de plomb.}}{PbH^2O^2} + \underset{\text{Ferricyanure de potassium.}}{Fe^2Cy^{12}K^6} = \underset{\text{Peroxyde de plomb.}}{PbO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{2(FeCy^6K^4)}$$

Il ne précipite pas les sels ferriques; avec les sels ferreux, il fournit un ferricyanure ferreux, d'un beau bleu, qui est employé comme le bleu de Prusse, et désigné sous le nom de *bleu de Turnbull*. Le ferrocyanure et le ferricyanure sont des réactifs journellement employés pour déceler les sels de fer :

	Sels ferreux.	Sels ferriques.
Ferrocyanure de potassium.	Les précipite en blanc bleuâtre.	Les précipite en bleu foncé.
Ferricyanure de potassium.	Les précipite en bleu foncé.	Ne les précipite pas.

Les ferrocyanures et ferricyanures sont très-nombreux ; on connaît d'autres cyanures doubles analogues, tels sont les cobalticyanures, les platinocyanures, etc. La description de tous les cyanures isolés jusqu'à ce jour occuperait un volume de 300 pages.

78. **Ethers cyanhydriques ou Nitriles.** — L'acide cyanhydrique ou cyanure d'hydrogène est le nitrile de l'acide formique, c'est à-dire du formiate d'ammonium moins deux molécules d'eau; à tous les homologues de l'acide formique correspondent des nitriles dérivés de la même manière des sels ammoniacaux et homolo-

gues de l'acide cyanhydrique : tel est l'acétonitrile ou cyanure de méthyle. (Voy. § 66.)

$$C^2H^3O^2AzH^4 - 2H^2O = C^2H^3Az$$

Acétate d'ammonium. Eau. Acétonitrile.

Ces nitriles sont identiques avec les éthers cyanhydriques ou cyanures de radicaux alcooliques; l'acétonitrile C^2H^3Az est le même corps que le cyanure de méthyle. Les cyanures alcooliques se produisent en outre dans l'action des iodures alcooliques sur le cyanure de potassium :

$$CH^3I + CAzK = CH^3,CAz + KI$$

Iodure de méthyle. Cyanure de potassium. Cyanure de méthyle. Iodure de potassium.

Tous traités par la potasse donnent le sel de potasse de l'acide dont ils sont les nitriles, et dégagent de l'ammoniaque :

$$C^2H^3Az + H^2O + KHO = C^2H^3O^2K + AzH^3$$

Acétonitrile (cyanure de méthyle). Eau. Potasse. Acétate de potasse. Ammoniaque.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils en fixent quatre atomes et se convertissent en amines primaires :

$$CAzH + H^4 = CH^3,AzH^2$$

Acide cyanhydrique (nitrile formique). Méthylamine.

$$C^2H^3Az + H^4 = C^2H^5,AzH^2$$

Acétonitrile. Éthylamine.

Les éthers cyanhydriques sont des liquides incolores, vénéneux; le cyanure de méthyle bout à 82°; le cyanure d'éthyle ou propionitrile bout à 96°; leurs réactions principales sont indiquées précédemment, il est donc inutile de faire l'histoire de ces corps.

79. Fulminates. — On rattache au cyanure de méthyle CH^3,CAz, des composés qu'on n'a pu encore en dériver, mais dont la constitution paraît analogue; ce sont les fulminates d'argent et de mercure.

Le fulminate d'argent $C^2Az^2O^2Ag^2$ représente du cyanure de méthyle dans lequel, des trois atomes d'hydrogène, deux ont été remplacés par deux atomes d'argent, et un par le groupe monoatomique AzO^2.

$$CHHH,CAz$$
Cyanure de méthyle.

$$C(AzO^2)AgAg,CAz$$
Fulminate d'argent.

Le fulminate de mercure diffère du précédent en ce que les 2 atomes d'argent sont remplacés par un atome de mercure diatomique :

$$C(AzO^2)Hg,CAz$$
Fulminate de mercure.

Les noms de fulminates sont impropres, car il n'existe pas d'acide fulminique.

Le fulminate de mercure fut découvert en 1800 par Howard, en faisant dissoudre à froid 3 parties de mercure dans 36 parties d'acide azotique, et ajoutant en deux fois 34 parties d'alcool à l'azotate acide de mercure ainsi formé. Après la première addition, la réaction commence d'elle-même, on la modère en versant dans le mélange la seconde portion d'alcool. Bientôt elle s'arrête, et il se dépose un précipité blanc et cristallisé de fulminate de mercure. Ce corps doit être manié avec la plus grande précaution, car il détone facilement par le choc; il entre dans la composition fulminante des amorces de fusils et d'obus.

En remplaçant, dans l'opération précédente, le mercure par l'argent, on obtient le fulminate d'argent en-

core plus explosible. Par double décomposition, il fournit d'autres fulminates également très-explosibles.

La production de ces corps par l'action des azotates acides de mercure et d'argent sur l'alcool, est un phénomène obscur, qui n'a pas reçu d'explication suffisante. Les homologues de l'alcool ordinaire dans les mêmes conditions ne fournissent ni fulminates, ni composés semblables.

80. Le cyanure de potassium fondu avec un oxyde facilement réductible fixe de l'oxygène en passant à l'état de cyanate CyKO : on étudie souvent les cyanates et leurs dérivés avec le cyanogène, mais comme l'acide cyanique est une des amides carboniques, c'est avec celles-ci que nous étudierons l'acide cyanique ou carbimide et l'urée ou carbamide, etc. (voy. § 104 et suiv.).

CHAPITRE VIII

HYDROCARBURES DIATOMIQUES. — GLYCOLS

Éthylène et homologues. — Glycols. — Éthers du glycol ordinaire (glycol monochlorhydrique, oxyde d'éthylène, acide éthylène-sulfureux ou iséthionique, amide iséthionique ou taurine). — Ammoniaques oxyéthyléniques. — Névrine ou choline et lécythine. — Glycols homologues.

81. **Hydrocarbures** C^nH^{2n}. — Nous avons vu que les hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2} en perdant un atome d'hydrogène, fournissent des radicaux hydrocarbonés ou radicaux alcooliques monoatomiques de la formule C^nH^{2n+1}; ainsi le méthyle CH^3 dérive de l'hydrure de méthyle CH^4, l'éthyle C^2H^5 dérive de l'hydrure d'éthyle C^2H^6.

Ces radicaux alcooliques fonctionnent intacts dans les éthers, les alcools, etc. En subissant le remplacement de 2 atomes d'hydrogène par 1 atome d'oxygène, ils se convertissent en radicaux oxygénés ou radicaux acides, qui existent dans les aldéhydes, les amides.

Au radical méthyle se rapportent les composés cyanogénés, car le radical cyanogène CAz n'est autre que le méthyle CH^3, dont les 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'azote triatomique. Les formules suivantes rappellent les relations des corps que nous avons étudiés jusqu'à présent, et qui renferment les radicaux monoatomiques, ou intacts ou modifiés par substitution.

CH^3 Radical méthyle.	CH^3,H Hydrure de méthyle.	C^2H^5 Radical éthyle. C^2H^5,H Hydrure d'éthyle.		C^2H^5,OH Hydrate d'éthyle (alcool).
$CHO,$ Radical formyle.	CHO,H Hydrure de formyle (aldéhyde formique).	C^2H^3O Radical acétyle.	C^2H^3O,H Hydrure d'acétyle.	C^2H^3O,OH Hydrate d'acétyle (acide acétique).
CAz Radical cyanogène.	CAz,H Acide cyanhydrique.			

Les radicaux alcooliques, comme le méthyle, l'éthyle, etc., sont monoatomiques, avons-nous dit, car ils dérivent par perte d'un atome d'hydrogène, des hydrocarbures saturés. Si ces mêmes hydrocarbures perdent 2 atomes d'hydrogène, le groupe hydrocarboné qui en résultera sera diatomique :

$$C^2H^6 - H^2 = C^2H^4, \qquad C^3H^8 - H^2 = C^3H^6$$

Ces radicaux diatomiques constituent une série d'hydrocarbures, qui existent à l'état de liberté, excepté le radical CH^2 dérivé de l'hydrure de méthyle moins H^2, qui fonctionne dans divers composés comme dans le chlorure CH^2Cl^2, l'iodure CH^2I^2 ; ce groupe ne paraît pas stable, et toutes les fois qu'on cherche à l'isoler, il se double et se transforme en éthylène C^2H^4.

L'éthylène est le premier terme de cette série d'hydrocarbures dans lesquels le nombre d'atomes d'hydrogène est double de celui des atomes de carbone, et que comprend la formule générale C^nH^{2n}.

Ils se combinent à 2 éléments ou à 2 groupes monoatomiques ou à un élément diatomique :

C^2H^4	$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	C^2H^4O
Éthylène.	Chlorure d'éthylène.	Hydrate d'éthylène.	Oxyde d'éthylène.

Les hydrates sont les glycols ou alcools diatomiques découverts par M. Wurtz et dont l'histoire se lie inti-

mement à celle des hydrocarbures C^nH^{2n} (Voy. GLYCOLS, § 87).

82. **Ethylène et homologues.** — L'éthylène C^2H^4, appelé aussi gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné, se forme dans la distillation sèche d'une foule de substances organiques, corps gras, résines, caoutchouc. Il est une des parties constituantes du gaz d'éclairage.

On se le procure dans les laboratoires en chauffant de l'alcool avec de l'acide sulfurique concentré, dans un ballon en communication avec un flacon laveur plein de potasse pour retenir un peu d'acide sulfureux et d'acide carbonique, qui se dégagent à la fin de la réaction : on recueille le gaz éthylène sur la cuve à eau. Il provient de la décomposition de l'acide sulfovinique fortement chauffé :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH} = \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

L'éthylène diffère donc de l'alcool par une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5,OH} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

L'éthylène est gazeux, incolore, d'une odeur éthérée; il brûle avec une flamme très-éclairante; il est peu soluble dans l'eau; l'alcool en absorbe environ 3 volumes 1/2 à zéro.

Agité longtemps avec l'acide sulfurique, il s'y combine et la liqueur contient de l'acide sulfovinique; chauffé au bain-marie et en vases clos avec de l'acide iodhydrique, il s'y unit en produisant de l'iodure

d'éthyle. Ces réactions permettent d'opérer la synthèse de l'alcool avec l'éthylène. (Berthelot.)

A la température ordinaire, il fixe 2 atomes de chlore, de brome ou d'iode ; avec ce dernier corps, la combinaison n'a lieu que sous l'influence directe des rayons solaires. En renversant sur la cuve à eau une éprouvette contenant volumes égaux de chlore et d'éthylène, on voit bientôt l'eau remonter dans l'éprouvette ; les deux gaz se sont combinés et sont remplacés par des gouttelettes huileuses de chlorure d'éthylène ; cette propriété de fournir un corps huileux en se combinant au chlore a fait donner le nom de gaz oléfiant à l'éthylène par les chimistes qui l'ont découvert.

Si l'on introduit rapidement dans une éprouvette deux volumes de chlore et un volume d'éthylène et qu'on en approche une flamme, le mélange prend feu ; le chlore passe à l'état d'acide chlorhydrique et du charbon se dépose sur les parois de l'éprouvette.

83. *Gaz d'éclairage.* — Les gaz d'éclairage sont des mélanges en proportions variables d'hydrogène, d'hydrure de méthyle CH^4 et d'éthylène C^2H^4. La distillation des matières grasses fournit un gaz composé environ de 3 parties d'hydrogène, 38 d'éthylène et 56 d'hydrure de méthyle pour 100. Le gaz de la distillation de la houille ne contient que 4 pour 100 d'éthylène, 35 de gaz des marais et 50 d'hydrogène ; les autres gaz sont de l'azote et de l'acide carbonique.

84. Chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$. — Découvert par quatre chimistes hollandais et appelé aussi liqueur des Hollandais, le chlorure d'éthylène est l'éther dichlorhydrique du glycol. Il est liquide, incolore, d'une odeur éthérée agréable ; sa densité est de 1,256 à 12° ; il bout à 82°. Il réagit sur les sels des acides organiques en produisant des éthers du glycol ;

$C^2H^4Cl^2$	+	$2(C^2H^3O^2Ag)$	=	$C^2H^4(C^2H^3O^2)^2$	+	$2AgCl$
Chlorure d'éthylène.		Acétate d'argent.		Diacétate d'éthylène (glycol diacétique).		Chlorure d'argent.

réaction entièrement semblable à celle de tous les éthers chlorhydriques :

C^2H^5Cl	+	$C^2H^3O^2Ag$	=	$C^2H^5,C^2H^3O^2$	+	$AgCl$
Chlorure d'éthyle.		Acétate d'argent.		Acétate d'éthyle.		Chlorure d'argent.

Soumis à l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse, il perd les éléments de l'acide chlorhydrique :

$C^2H^4Cl^2$	+	KHO	=	C^2H^3Cl	+	KCl	+	H^2O
Chlorure d'éthylène.		Potasse.		Éthylène chloré.		Chlorure de potassium.		Eau.

L'éthylène chloré C^2H^3Cl est liquide; il se comporte comme l'éthylène et fixe directement 2 atomes de chlore :

C^2H^3Cl	+	Cl^2	=	C^2H^3Cl,Cl^2
Éthylène chloré.		Chlore.		Chlorure d'éthylène chloré.

Le chlorure d'éthylène chloré soumis à l'action de la potasse perd également les éléments de l'acide chlorhydrique et donne l'éthylène bichloré :

C^2H^3Cl,Cl^2	−	HCl	=	$C^2H^2Cl^2$
Chlorure d'éthylène chloré.		Acide chlorhydrique.		Éthylène bichloré.

L'éthylène bichloré fixe de même 2 atomes de chlore pour fournir le chlorure d'éthylène bichloré $C^2H^2Cl^2,Cl^2$ qui, sous l'influence de la potasse, perd de l'acide chlorhydrique et se convertit en éthylène trichloré C^2HCl^3; et ainsi de suite jusqu'aux termes qui ne renferment plus d'hydrogène, le protochlorure de carbone C^2Cl^4 et le sesquichlorure C^2Cl^6.

85. BROMURE D'ÉTHYLÈNE $C^2H^4Br^2$. — On dirige un courant de gaz éthylène dans des flacons contenant du brome; quand le gaz n'est plus rapidement absorbé, on lave le liquide bromé avec une solution faible de potasse, on le dessèche sur le chlorure de calcium, et on le rectifie. Le bromure d'éthylène bout à 129° et se solidifie à 0°; il se prête mieux aux doubles décompositions que le chlorure et il est le point de départ du glycol et de ses combinaisons. Par l'action successive de la potasse et du brome, il fournit une série de bromures et de dérivés bromés, analogues aux dérivés du chlorure d'éthylène.

On connaît aussi l'*iodure d'éthylène* $C^2H^4I^2$, qui est cristallisé et fond à 73°. Il se décompose à la lumière en mettant de l'iode en liberté.

86. **Homologues de l'éthylène.** — Les hydrocarbures homologues de l'éthylène sont :

Le *propylène* C^3H^6, gaz incolore; le *butylène* C^4H^8 qui bout à 3°; l'*amylène* C^5H^{10} qui bout vers 35° et qu'on prépare en distillant l'alcool amylique avec du chlorure de zinc. L'amylène a été essayé comme anesthésique; mais il ne présente aucun avantage sur les autres anesthésiques; il est du reste très-difficile de l'obtenir à l'état de pureté absolue.

L'*hexylène* C^6H^{12}, qui bout de 68 à 70°; l'*heptylène* C^7H^{14}, l'*octylène* C^8H^{16}, etc. Dans la série de ces hydrocarbures on constate de nombreux cas d'isomérie.

Tous ces hydrocarbures non saturés jouissent des propriétés principales de l'éthylène; ils donnent des chlorures, des bromures qu'on peut transformer en glycols.

87. **Glycols** (*alcools diatomiques*). — Un hydrocarbure C^nH^{2n} en se combinant à deux groupes monoato-

miques OH ou ce qui revient au même en se substituant à 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'eau, donne naissance à un glycol :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

2 molécules d'eau. — Glycol (hydrate d'éthylène).

Nous savons que tous les alcools monoatomiques comme l'alcool méthylique sont caractérisés par un groupe OH uni à un groupe hydrocarboné ou radical monoatomique.

Les glycols dans lesquels deux groupes OH sont unis à un radical diatomique, sont donc deux fois alcools, et toutes leurs réactions portent le cachet de cette double fonction.

Le *glycol ordinaire, dihydrate d'éthylène* ou *glycol éthylénique* $C^2H^6O^2 = C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ est le premier terme de cette série due à M. Wurtz.

On l'obtient de la manière suivante : on traite l'acétate d'argent par le bromure d'éthylène; il se forme du bromure d'argent et du glycol diacétique ou diacétate éthylénique :

$$C^2H^4Br^2 + 2(C^2H^3O^2Ag) = C^2H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right. + 2AgBr$$

Bromure d'éthylène. — Acétate d'argent. — Diacétate éthylénique. — Bromure d'argent.

On distille le produit de la réaction en recueillant les portions qui passent entre 140° et 200° et qui renferment le glycol diacétique, et on les chauffe à 100° pendant quelques heures avec une solution concentrée

de baryte caustique, qui saponifie l'éther diacétique du glycol :

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right. + BaH^2O^2 = C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + (C^2H^3O^2)^2Ba$$

Diacétate d'éthylène. Hydrate de baryum. Glycol. Acétate de baryum.

On remplace ordinairement l'acétate d'argent par une solution alcoolique d'acétate de potasse, en maintenant en ébullition le mélange de bromure d'éthylène et d'acétate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de bromure de potassium.

Le glycol est liquide, incolore, inodore, un peu sirupeux, d'une densité de 1,125 à 0° ; sa saveur est sucrée. Il bout à 197°. A peine soluble dans l'éther, il est soluble en toute proportion dans l'eau et l'alcool. Il dissout la potasse, le chlorure de sodium, le chlorure mercurique. Sous l'influence des agents oxydants, il s'acidifie, et comme il est deux fois alcool, il fournit deux acides différents. Si l'oxydation a lieu par le noir de platine, 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'oxygène, et il se forme de l'acide glycollique $C^2H^4O^3$; avec des oxydants plus énergiques, il se produit de l'acide oxalique $C^2H^2O^4$.

Cette réaction et toutes celles du glycol se comprennent sans peine, si l'on veut bien considérer sa formule de constitution, dérivée de celle de l'éthylène :

CH^2	CH^2Br	CH^2,OH
|	|	|
CH^2	CH^2Br	CH^2,OH
Éthylène.	Bromure d'éthylène.	Glycol.

Le glycol se présente comme résultant de l'union de deux molécules d'alcool méthylique CH^3,OH, qui ayant perdu chacune un atome d'hydrogène du radical se

sont soudées en une seule (1). Aussi les réactions que subit l'alcool méthylique ont lieu deux fois avec le glycol ou double alcool ; c'est ce que nous constatons dans son oxydation comparée à celle de l'alcool méthylique :

$$CH^3{,}OH + O^2 = CHO{,}OH + H^2O$$

Alcool méthylique. Oxygène. Acide formique. Eau.

$$\begin{matrix} CH^2{,}OH \\ | \\ CH^2{,}OH \end{matrix} + O^2 = \begin{matrix} CO{,}OH \\ | \\ CH^2{,}OH \end{matrix} + H^2O$$

Glycol. Oxygène. Acide glycollique. Eau.

$$\begin{matrix} CH^2{,}OH \\ | \\ CH^2{,}OH \end{matrix} + O^4 = \begin{matrix} CO{,}OH \\ | \\ CO{,}OH \end{matrix} + 2H^2O$$

Glycol. Oxygène. Acide oxalique. Eau.

Ces formules montrent que l'acide glycollique est moitié acide, moitié alcool, et que l'acide oxalique, qui renferme deux groupes CO^2H, est un acide bibasique.

C'est en vertu de ce caractère de double alcool que le glycol fournit avec les acides deux séries d'éthers :

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \qquad C^2H^4\left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right. = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} \qquad C^2H^4Cl^2 = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Glycol. Glycol monochlorhydrique. Glycol dichlorhydrique (chlorure d'éthylène).

Ces éthers sont comparables au chlorure de méthyle, et dérivent comme celui-ci du remplacement du groupe OH par un atome de chlore :

$$CH^3{,}OH \qquad CH^3Cl$$

Alcool méthylique. Chlorure de méthyle.

(1) Nous indiquons ce rapprochement de formules pour faire mieux saisir le caractère de double alcool qui appartient au glycol ; mais, en fait, on n'est pas arrivé à réaliser directement la transformation de l'alcool méthylique en glycol.

caustique, il ne passe pas à l'état de glycol, mais perd simplement les éléments de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + KHO = KCl + H^2O + C^2H^4O$$

Glycol monochlorhydrique. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Oxyde d'éthylène.

En outre, il se prête aux doubles décompositions comme les éthers chlorhydriques des alcools monoatomiques, et par lui on arrive à introduire dans d'autres molécules le groupe oxygéné C^2H^4,OH.

Ce groupe oxygéné C^2H^4,OH, appelé oxéthyle ou oxéthylène, fonctionne comme un radical monoatomique; il représente en effet l'éthylène C^2H^4 uni à un seul groupe OH, monoatomique. Il est donc comparable à l'éthyle C^2H^5, et il se transporte comme lui dans les molécules par doubles décompositions. Aussi dans un grand nombre de ses réactions, le glycol monochlorhydrique ou chlorure d'oxéthyle $(C^2H^4,OH)Cl$ se comporte comme le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl; ceci ressort des exemples suivants :

$$C^2H^5Cl + C^2H^3O^2Ag = C^2H^5,C^2H^3O^2 + AgCl$$

Chlorure d'éthyle. — Acétate d'argent. — Acétate d'éthyle. — Chlorure d'argent.

$$(C^2H^4,OH)Cl + C^2H^3O^2Ag = (C^2H^4,OH)C^2H^3O^2 + AgCl$$

Glycol monochlorhydrique. — Acétate d'argent. — Glycol monoacétique. — Chlorure d'argent.

$$C^2H^5,Cl + AzH^3 = C^2H^5,AzH^2,HCl$$

Chlorure d'éthyle. — Ammoniaque. — Chlorhydrate d'éthylamine.

$$(C^2H^4,OH)Cl + AzH^3 = C^2H^4,OH,AzH^2,HCl$$

Glycol monochlorhydrique. — Ammoniaque. — Chlorhydrate d'oxéthylène-amine.

89. **Oxyde d'éthylène**, C^2H^4O. — L'oxyde d'éthylène, liquide incolore qui bout à 13°, est l'anhydride du glycol; néanmoins on ne l'a obtenu jusqu'à présent que par l'action de la potasse sur le glycol monochlorhy-

drique, la déshydratation directe du glycol fournissant un isomère de l'oxyde d'éthylène, l'aldéhyde.

Les réactions de l'oxyde d'éthylène ne laissent aucun doute sur sa nature d'anhydride du glycol; il se combine directement :

1° Avec l'eau, pour former du glycol, même à la température ordinaire, par un contact prolongé :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2}$$

2° Avec l'acide chlorhydrique pour donner le glycol monochlorhydrique :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Glycol monochlorhydrique.}}{C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.}$$

3° Avec les acides oxygénés, en donnant des éthers du glycol :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Glycol monacétique.}}{C^2H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\OH\end{matrix}\right.}$$

4° Avec l'ammoniaque, en produisant des bases oxygénées :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Oxéthylène-amine.}}{AzH^2,C^2H^4,OH}$$

90. **Acide iséthionique** (*Acide oxéthylène-sulfureux*). — Les éthers formés par le glycol et les acides polybasiques sont assez nombreux; l'un d'eux, l'acide iséthionique, est un éther acide dont nous devons dire quelques mots, son amide n'étant autre que la taurine, principe cristallisé existant dans les organes de plusieurs animaux.

L'acide iséthionique ou oxéthylène-sulfureux $SO^4C^2H^6$

est un acide monobasique; il dérive de l'action du glycol monochlorhydrique sur le bisulfite de soude ou sulfite acide de sodium :

$$SO^3\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right. + C^2H^4OH,Cl = SO^3\left\{\begin{matrix}C^2H^4OH\\H\end{matrix}\right. + NaCl$$

Bisulfite de soude. — Glycol monochlorhydrique. — Acide iséthionique. — Chlorure de sodium.

Il représente du sulfite acide de sodium dont le métal est remplacé par le groupe monoatomique oxéthylène C^2H^4,OH et par conséquent il joue le rôle d'un acide monobasique. On l'a primitivement préparé en dirigeant des vapeurs d'anhydride sulfurique dans l'alcool, étendant la liqueur d'eau, faisant bouillir la solution et la saturant par le carbonate de baryte; par la concentration, il se dépose de l'iséthionate de baryum cristallisé. On en isole l'acide iséthionique en précipitant la baryte par l'acide sulfurique. L'acide iséthionique est un liquide épais, non cristallisable et non distillable sans décomposition.

Quand on ajoute du sulfate d'ammoniaque à la solution d'iséthionate de baryum, il se précipite du sulfate de baryum, et l'iséthionate d'ammoniaque reste dissous. Par l'évaporation de la liqueur, il cristallise en tables rhomboïdales, fusibles à 130°. Maintenu entre 210° 220°, l'iséthionate d'ammonium $SO^3\left\{\begin{matrix}C^2H^4OH\\AzH^4\end{matrix}\right.$ perd une molécule d'eau, et se transforme en amide iséthionique ou *taurine*.

91. TAURINE (*Amide iséthionique*) $SO^3C^2H^7Az$. — Cette substance se trouve toute formée dans le canal intestinal, le foie, les reins, le sang, le liquide musculaire. On l'a primitivement préparée par la métamorphose, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, d'un acide contenu dans la bile, l'acide taurocholique. On fait

bouillir la bile pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, on concentre la solution au bain-marie, et quand elle a déposé le chlorure de sodium, on la décante et on l'additionne de 5 à 6 fois son poids d'alcool bouillant; au bout de quelque temps la taurine cristallise.

La synthèse de la taurine par la déshydratation de l'iséthionate d'ammoniaque maintenu à 210-220°, a été opérée par Strecker.

La taurine cristallise en prismes incolores, transparents, solubles dans l'eau surtout à l'ébullition, presque insolubles dans l'alcool absolu. Très-stable, elle n'est attaquée ni par l'acide azotique concentré, ni par l'eau régale, même à la température de l'ébullition. Chauffée avec la potasse caustique, elle dégage de l'ammoniaque, et le résidu renferme du sulfite et de l'acétate de potasse.

92. **Ammoniaques éthyléniques.** — Aux glycols comme aux alcools monoatomiques, se rattachent des ammoniaques composées. Celles des glycols résultent de la substitution de radicaux diatomiques aux atomes d'hydrogène de deux molécules d'ammoniaque, et comprennent aussi des amides primaires, secondaires, tertiaires, etc.

$\begin{matrix} AzH^3 \\ AzH^3 \end{matrix}$	$C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$	$\left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2$	$\left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix} \right\} Az^2$
2 molécules d'ammoniaque.	Éthylène diamine.	Diéthylène diamine.	Triéthylène diamine.

A cette dernière on peut enfin combiner le bromure d'éthylène :

$$(C^2H^4)^3Az^2 + C^2H^4Br^2 = (C^2H^4)^4Az^2Br^2$$

Triéthylène diamine.	Bromure d'éthylène.	Bromure de tétréthylène-diammonium.

Le bromure de tétréthylène-diammonium est comparable aux bromures d'ammoniums composés.

En outre dans les bases primaires, secondaires, l'hydrogène est remplaçable par des radicaux monoatomiques, comme l'éthyle, ainsi on connaît l'éthylènediéthyldiamine :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Comme il est possible d'introduire dans une même molécule des radicaux différents, on voit combien est considérable le nombre de ces corps, d'autant plus considérable qu'il existe des bases correspondantes où le phosphore, l'arsenic, remplacent l'azote.

Le mode d'obtention de ces bases éthyléniques consiste à chauffer le bromure d'éthylène avec l'ammoniaque. Jusqu'à présent ces bases et les analogues dérivées des autres glycols n'ont qu'un intérêt théorique; il n'en est pas de même des bases oxyéthyléniques.

93. **Ammoniaques oxyéthyléniques.** — Elles renferment de l'oxygène et se rapprochent des bases organiques naturelles; aussi ont-elles une grande importance, et leur production est le premier pas dans la voie des recherches qui mèneront à la synthèse des alcaloïdes. Au nombre des bases oxyéthyléniques, on compte un alcaloïde très-répandu dans l'organisme, la choline ou névrine, dont la synthèse a été réalisée.

Les bases oxyéthyléniques sont dues à M. Wurtz; elles résultent de la substitution du groupe C^2H^4,OH monoatomique comme nous l'avons vu, à l'hydrogène de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées. Elles s'obtiennent à l'aide du glycol monochlorhydrique, qui réagit comme un véritable éther chlorhydrique de la série grasse :

$$(C^2H^4,OH)Cl + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^4,OH\\H^2\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Glycol monochlorhydrique. — Ammoniaque. — Chlorhydrate d'oxéthylène-amine.

$$(C^2H^4,OH)Cl + C^2H^5,AzH^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^4,OH\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Glycol monochlorhydrique. — Éthylamine. — Chlorhydrate d'éthyl-oxéthylène-amine.

Elles se produisent aussi par l'union directe de l'oxyde d'éthylène et de l'ammoniaque.

En étudiant les ammoniaques de la série grasse, nous avons appris que les éthers chlorhydriques ou iodhydriques se combinent avec les ammoniaques tertiaires en produisant des chlorures ou iodures d'ammonium quatre fois substitué :

$$C^2H^5Cl + (C^2H^5)^3Az = (C^2H^5)^4Az,Cl$$

Chlorure d'éthyle. — Triéthylamine. — Chlorure de tétréthyl-ammonium.

Le glycol monochlorhydrique fonctionnant comme un éther chlorhydrique se comporte de même, et se combine intégralement avec les ammoniaques tertiaires :

$$(C^2H^4,OH)Cl + (CH^3)^3Az = \left.\begin{matrix}C^2H^4,OH\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}Az,Cl$$

Glycol monochlorhydrique. — Triméthylamine. — Chlorure de triméthyl-oxéthylène-ammonium.

Ce chlorure d'ammonium quaternaire en agissant sur l'oxyde d'argent humide se convertit en l'hydrate correspondant :

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\C^2H^4,OH\end{matrix}\right\}Az,Cl + AgOH = \left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\C^2H^4,OH\end{matrix}\right\}Az,OH + AgCl$$

Chlorure de triméthyl-oxéthylène-ammonium. — Hydrate d'argent. — Hydrate de triméthyl-oxéthylène-ammonium. — Chlorure d'argent.

Cet hydrate n'est autre que la choline ou névrine.

94. CHOLINE (*Névrine, hydrate de triméthyl-oxéthy-*

lène-ammonium). — Cette base, dont la synthèse a été opérée par M. Wurtz, suivant les réactions que nous venons de citer, existe dans la bile, le cerveau, la substance nerveuse, le jaune d'œuf, etc. Elle s'y trouve à l'état de sels complexes, constituant les corps désignés sous les noms de *lécithine et de protagon*.

La lécithine (de λεκιθος, jaune d'œuf) a été extraite par M. Gobley du jaune d'œuf de poule, des œufs et de la laitance de carpe. Elle forme la plus grande partie des substances appelées *protagon* par Liebreich, *myélocome* par Kühn, et plus anciennement *matière grasse blanche* par Vauquelin, *cérébrote* par Couerbe ; le caractère commun de tous ces corps est leur dédoublement par la baryte en acide phosphoglycérique, acide oléique, acide margarique, et en une base, la *névrine* de Liebreich ou *choline* de Strecker, qui l'avait précédemment extraite de la bile de différents animaux.

Gobley isole la lécithine en épuisant les jaunes d'œuf par l'alcool ou l'éther bouillants ; elle se sépare par le refroidissement sous l'aspect d'une matière visqueuse, identique avec celle qu'on obtient en soumettant au même traitement la substance du cerveau.

Le *protagon*, qui présente la même composition que la cérébrote de Couerbe, s'extrait du cerveau, en écrasant des cerveaux de bœufs, les passant à travers un linge, les épuisant par l'éther à 0°, puis par de l'alcool de 85° à la température de 45°. La solution alcoolique filtrée étant fortement refroidie, dépose des flocons blancs de protagon qu'on lave à l'éther et qu'on sèche ensuite dans le vide. Le protagon est un mélange de lécithine et de cérébrine ; la cérébrine (acide cérébrique de Frémy) diffère de la lécithine en ce qu'elle est constituée par des sels de choline à acides gras, elle ne renferme pas d'acide phosphoglycérique.

Ces substances non cristallisées ne sont pas rigoureusement définies ; ce sont des mélanges de phosphoglycérates, de stéarates, de margarates et d'oléates de choline, ainsi que le prouve leur dédoublement par l'eau de baryte.

La choline s'extrait du protagon ou de la lécithine par une ébullition prolongée de ces corps avec l'eau de baryte; elle se retire aussi de la bile. M. Wurtz en a fait la synthèse par le glycol monochlothydrique et la triméthylamine.

La choline est très-alcaline et attire l'acide carbonique de l'air; elle se présente sous l'aspect d'un sirop épais soluble dans l'alcool. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles fines et soyeuses, très-hygroscopiques.

Soumise à l'ébullition avec des alcalis concentrés, la choline dégage de la triméthylamine.

95. **Glycols homologues.** — Aux hydrocarbures diatomiques, homologues de l'éthylène, se rattachent des glycols homologues du glycol ordinaire, tous donnant deux séries d'éthers, tous fournissant des ammoniaques composées analogues aux ammoniaques éthyléniques. On connaît jusqu'à ce jour :

L'hydrate de propylène, ou propylglycol.......... $C^3H^8O^2 = C^3H^6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$

Le butylglycol.......... $C^4H^{10}O^2 = C^4H^8 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$

L'amylglycol............. $C^5H^{12}O^2 = C^5H^{10} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$

L'hexylglycol............ $C^6H^{14}O^2 = C^6H^{12} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$

L'octylglycol............ $C^8H^{16}O^2 = C^8H^{14} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$

Le terme correspondant à l'alcool méthylique, l'hy-

drate de méthylène ou glycol méthylénique qui serait $CH^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ n'a pas été isolé, pas plus que l'hydrocarbure *méthylène* CH^2. On connaît, il est vrai, des composés correspondant à ce glycol inconnu et qui sont des homologues inférieurs des éthers du glycol éthylénique :

CH^2Cl^2	chlorure de méthylène.
CH^2I^2	iodure de méthylène.
$CH^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right.$	diacétate de méthylène.

Mais si l'on veut saponifier ce dernier par la baryte, comme on saponifie le diacétate d'éthylène ou glycol diacétique, on ne recueille que de l'acétate de baryte et du formiate, le glycol méthylénique n'étant pas assez stable. Il est probable qu'au moment de sa mise en liberté il se scinde en eau et en aldéhyde formique, qui, en présence de la baryte, passe à l'état de formiate :

$$\underset{\text{Glycol méthylénique.}}{CH^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde formique.}}{CH^2O}$$

CHAPITRE IX

ACIDES DÉRIVÉS DES GLYCOLS

Acide carbonique. — Oxyde de carbone. — Sulfure de carbone. — Amides carboniques : Carbimide, Urée ou carbamide. — Urées composées. — Sulfocyanates.

96. **Acides dérivés des glycols.** — L'acide glycollique $C^2H^4O^3$, et l'acide oxalique $C^2H^2O^4$ dérivant du premier terme de la série des glycols connus, le glycol ordinaire, appartiennent eux-mêmes à deux séries homologues, renfermant un assez grand nombre d'acides. Ces acides sont plus nombreux que les glycols connus, car ils s'obtiennent par divers procédés, et tous les glycols correspondant à cette série d'acides n'ont pas encore été isolés. Nous reviendrons bientôt sur l'acide glycollique, l'acide oxalique et les corps qui en dérivent; auparavant nous avons à faire l'histoire d'un acide qui se rattache aux glycols par des liens très-étroits, l'acide carbonique.

97. **Acide carbonique** CO^2. — Nous avons vu que le glycol méthylénique n'est pas assez stable pour exister en liberté, et que l'on connaît seulement ses éthers (§ 95).

De même, à ce glycol méthylénique correspondrait un acide CO^3H^2, offrant les mêmes relations avec lui que les acides avec les alcools :

$$CH^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad\qquad CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Glycol méthylénique. — Hydrate de carbonyle.

On connaît les sels se rattachant à cet acide, tels que les carbonates neutres, les bicarbonates :

$$CO\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right. \qquad CO\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$$

Bicarbonate de sodium. — Carbonate neutre de sodium.

Mais quand on traite les carbonates par un acide, comme l'acide chlorhydrique, le composé $CO^3H^2 = CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ qui devrait prendre naissance, se dédouble en eau, et en un groupe CO^2, anhydride carbonique.

Le composé CO^2 appelé gaz carbonique, acide carbonique, n'est donc pas à proprement parler un acide, puisqu'il ne renferme pas d'hydrogène remplaçable par des métaux; c'est un anhydride d'acide. Différant en cela des autres anhydrides, il ne se combine pas avec l'eau, l'hydrate normal $CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ se détruisant dès qu'on veut le mettre en liberté ; mais il se combine avec les alcalis :

$$CO^2 + 2KHO = CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + H^2O$$

Acide carbonique. — Potasse. — Carbonate neutre de potassium. — Eau

Le gaz ou anhydride carbonique CO^2, ordinairement appelé acide carbonique, dont la composition fut établie par Lavoisier, se rencontre en abondance dans la nature, soit combiné avec les alcalis (carbonates), soit libre, se dégageant des fissures du sol et des volcans en activité. Toutes les eaux potables contiennent de l'acide carbonique, quelques-unes en sont tellement riches qu'elles moussent à l'air. (Eaux de Seltz, de Vichy, de Spa).

Il est un des produits constants de la calcination des carbonates terreux et métalliques, de la fermentation

alcoolique, de la respiration, de la combustion du charbon et des matières carbonées qui servent à l'éclairage et au chauffage (1).

Dans les laboratoires ou dans l'industrie, on se procure l'acide carbonique en traitant par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le carbonate de chaux si répandu dans la nature (craie, marbre blanc, pierre à bâtir).

Le gaz carbonique est incolore, beaucoup plus dense que l'air, car sa densité est de 1,5421 : un litre d'acide carbonique pèse 1gr,966. En raison de cette densité, lorsqu'il se produit dans un lieu clos ou dont la ventilation est insuffisante, il s'accumule à la partie inférieure de l'atmosphère, comme dans les puits, les grandes cuves où le vin a fermenté. Les phénomènes qu'on observe dans la grotte dite du Chien, près de Naples, sont dus à la même cause ; un homme s'y promène impunément, tandis qu'un chien y est asphyxié ; la couche d'acide carbonique accumulée à la partie inférieure étant plus élevée que la taille du chien et n'atteignant pas celle de l'homme.

Le gaz carbonique n'est pas permanent ; il se liquéfie sous la pression de 36 atmosphères en un liquide incolore ; en se volatilisant, l'acide carbonique liquide emprunte une telle quantité de chaleur, que la température s'abaisse à — 78°, et qu'une partie de l'acide lui-même se solidifie en une matière légère et blanche comme de la neige. Écrasé entre les doigts, l'acide carbonique solide désorganise la peau, comme le ferait un

(1) Un homme adulte brûle 13 grammes de charbon par heure et exhale environ 24 litres, c'est-à-dire 47 grammes d'acide carbonique. Dans une heure, un bec de gaz d'éclairage, débitant 158 litres de gaz, fournit 128 litres d'acide carbonique ; 10 grammes de bougie versent dans l'air 14 litres d'acide carbonique.

fer rouge; mélangé avec de l'éther, il produit un abaissement de température de 100° au-dessous de zéro qui permet de solidifier un kilogramme de mercure en quelques minutes.

Le gaz carbonique est soluble dans l'eau, qui en dissout son volume à la température et à la pression ordinaire ; cette solubilité augmente avec la pression et à peu près proportionnellement à celle-ci. Les boissons gazeuses artificielles sont des liquides saturés, sous une forte pression, de gaz carbonique qui s'en échappe avec effervescence aussitôt que la pression diminue. A l'ébullition, ces solutions perdent tout leur acide carbonique, c'est pourquoi l'eau ordinaire, qui contient toujours un peu de carbonate de chaux dissous par l'acide carbonique, le laisse déposer à l'ébullition. Ce carbonate calcaire forme la majeure partie des dépôts solides qui se fixent aux parois des chaudières à vapeur.

Les solutions aqueuses de gaz carbonique ont une saveur aigrelette qui fait rechercher les eaux gazeuses comme boissons rafraîchissantes ; elles colorent en rouge le papier bleu de tournesol.

Un courant de gaz carbonique dirigé dans de l'eau de chaux donne un précipité de carbonate de chaux, qui disparaît par un excès de gaz en passant à l'état de bicarbonate de chaux qui est soluble.

Dirigé dans un tube de porcelaine rempli de charbon et chauffé au rouge, il se transforme en oxyde de carbone:

$$\underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Charbon.}}{C} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO}$$

Le volume de l'oxyde de carbone produit est double de celui du gaz carbonique.

Lorsqu'une atmosphère est chargée de ce gaz, elle

est impropre à la combustion et à la respiration ; une bougie allumée s'y éteint. Pour rendre respirable une telle atmosphère, on doit en chasser le gaz carbonique, soit par la ventilation, soit en jetant dans l'espace clos des quantités notables de lait de chaux qui absorbe l'acide carbonique.

Pour doser le gaz carbonique dans une atmosphère, on a recours aux procédés d'analyse de l'air indiqués par Dumas ; on arrive à un dosage plus rapide, mais moins exact, en remplissant d'eau un flacon de quelques litres, muni d'un robinet à la partie inférieure, et dont le goulot est fermé par un bouchon dans lequel entre un tube dont l'autre ouverture plonge dans l'atmosphère à analyser. En ouvrant le robinet inférieur, l'eau s'écoule et est remplacée par un égal volume d'air. On chasse ensuite celui-ci par déplacement en versant de l'eau dans le flacon, et on le fait passer dans un tube à boules de Liebig, plein de potasse caustique et préalablement pesé. L'augmentation de poids de ce tube indique la quantité d'acide carbonique contenue dans le volume d'air mesuré.

98. Action du gaz carbonique sur l'organisme. — On a cru longtemps que le gaz carbonique est simplement irrespirable, mais qu'il n'agit pas sur l'organisme. Les expériences de M. Claude Bernard ont démontré que le gaz carbonique est délétère par lui-même, car des oiseaux ne tardent pas à périr asphyxiés lorsqu'ils sont plongés dans une atmosphère plus riche en oxygène que l'air ordinaire, mais renfermant 13 pour 100 d'acide carbonique. L'asphyxie serait due non au manque d'oxygène, mais à la surabondance d'acide carbonique dans le sang veineux, qui ne peut s'en débarrasser dans un milieu déjà riche en acide carbonique.

Le gaz carbonique est également absorbé par la

peau ; des oiseaux périssent lorsque leur corps est plongé dans du gaz carbonique, tandis que leur tête se trouve dans l'air ordinaire. Ils présentent des symptômes d'excitation bientôt suivie d'insensibilité.

Le gaz carbonique a été essayé comme anesthésique, mais son emploi ne présente aucun avantage.

99. Carbonates. — L'acide carbonique donne naissance à deux séries de sels, il est bibasique; le carbonate neutre de potasse est CO^3K^2; le bicarbonate ou carbonate acide est $CO^3KH = CO\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$. Tous les carbonates sont décomposés par les acides avec dégagement de gaz carbonique; les carbonates alcalins sont solubles dans l'eau, indécomposables par la chaleur: les carbonates terreux et métalliques se décomposent en acide carbonique et en oxyde terreux ou métallique par la calcination; ils sont insolubles dans l'eau. Les bicarbonates sont solubles, ils se transforment en carbonates neutres par l'ébullition de leur solution aqueuse :

$$\underset{\text{Bicarbonate de potasse.}}{2\left(CO\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Carbonate neutre.}}{CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Il est inutile de faire ici leur histoire, nous passerons de même sous silence les éthers carboniques.

100. **Oxyde de carbone** CO (*carbonyle*). — On prépare ce corps, véritable radical de l'acide carbonique: 1° en chauffant dans un ballon de l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique, et dirigeant le gaz dans un flacon renfermant une solution de potasse pour retenir l'acide carbonique, l'acide oxalique se décomposant en eau, acide carbonique et oxyde de carbone:

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO}$$

2° En chauffant du ferrocyanure de potassium avec de l'acide sulfurique concentré; l'acide cyanhydrique qui se forme est détruit par l'excès d'acide sulfurique en oxyde de carbone et sulfate d'ammoniaque :

$2CAzH$	+	SO^4H^2	+	$2H^2O$	=	$SO^4(AzH^4)^2$	+	$2CO$
Acide cyanhydrique.		Acide sulfurique.		Eau.		Sulfate d'ammoniaque.		Oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone se forme toutes les fois que le charbon brûle en présence d'une quantité insuffisante d'air. Il est gazeux, incolore, inodore, permanent; il brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide carbonique. Cette affinité de l'oxyde de carbone pour l'oxygène est telle qu'à une température élevée, il se comporte comme réducteur à l'égard des oxydes métalliques ; aussi prend-il part aux phénomènes qui se passent dans les hauts fourneaux en enlevant l'oxygène à l'oxyde de fer. Chauffé à 100° en vases clos avec la potasse caustique, il s'y combine ; on a réalisé ainsi la synthèse de l'acide formique :

CO	+	KHO	=	CHO^2K
Oxyde de carbone.		Potasse.		Formiate de potasse.

Sous l'influence des rayons solaires, il s'unit au chlore, en donnant du chlorure de carbonyle ou oxychlorure de carbone $COCl^2$; la formule de ce corps montre que l'oxyde de carbone CO est un groupement diatomique.

Une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux absorbe facilement l'oxyde de carbone.

Pour doser l'oxyde de carbone dans l'air, on dirige un volume donné de celui-ci préalablement privé de gaz carbonique, dans un tube de verre chauffé au rouge et plein d'oxyde de cuivre, en communication avec un tube de Liebig plein de potasse et dont le poids est connu.

L'oxyde de carbone est alors transformé par l'oxyde de cuivre en acide carbonique qui est recueilli par le tube de Liebig ; l'augmentation de poids de celui-ci indique la quantité d'acide carbonique provenant de la transformation de l'oxyde de carbone, et par suite le poids de celui-ci.

L'oxyde de carbone est délétère ; un lapin succombe au bout de vingt-trois minutes dans une atmosphère chargée d'un 15e de son volume d'oxyde de carbone. Il est le principal agent de l'empoisonnement dans les asphyxies causées par le charbon.

101. Chlorure de carbonyle $COCl^2$. — Volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone s'unissent sous les rayons directs du soleil, en donnant le chlorure de carbonyle ou oxychlorure de carbone. Celui-ci n'est liquéfiable que lorsqu'il est absolument pur ; il bout alors à 8° et se convertit en un gaz d'une odeur suffocante, se comportant à l'égard des réactifs comme un chlorure d'acide ; avec l'eau, il se décompose en acide carbonique et en acide chlorhydrique.

102. **Sulfure de carbone** CS^2. — Le sulfure de carbone analogue par sa constitution à l'acide carbonique CO^2 se produit lorsque le soufre est ajouté peu à peu à du charbon incandescent. Il est liquide, neutre, mobile, très-réfringent, doué d'une odeur fétide ; sa densité à 15° est de 1,271 ; il bout à 46°. Il brûle à l'air avec une flamme bleue :

$$\underset{\text{Sulfure de carbone.}}{CS^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^6} = \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{2SO^2}$$

Le sulfure de carbone dissout le soufre, le phosphore, le camphre, les huiles grasses, les huiles essentielles, les résines, le caoutchouc. L'industrie consomme de

grandes quantités de sulfure de carbone, dans la volcanisation du caoutchouc et dans l'extraction des huiles grasses restées dans les tourteaux des plantes oléagineuses.

Comme le sulfure de carbone est très-volatil, sa vapeur se répand dans les ateliers et exerce une influence fâcheuse sur la santé des ouvriers. On a observé chez eux des maux de tête, des vertiges, des nausées et un affaiblissement marqué des forces musculaires.

103. Amides carboniques. — Les amides, avons-nous vu, dérivent des sels ammoniacaux par élimination de deux molécules d'eau. Celles de l'acide carbonique, acide bibasique, sont au nombre de deux, l'une correspond au bicarbonate d'ammoniaque, l'autre au carbonate neutre :

$$CO\left\{\begin{matrix} OAzH^4 \\ OH \end{matrix}\right. - 2H^2O = CO,AzH$$

Bicarbonate d'ammoniaque. — Eau. — Carbimide (acide cyanique).

$$CO\left\{\begin{matrix} OAzH^4 \\ OAzH^4 \end{matrix}\right. - 2H^2O = CO\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$$

Carbonate neutre d'ammoniaque. — Eau. — Carbamide (urée).

Dans la carbimide, le radical carbonyle CO, radical diatomique, est substitué à deux atomes d'hydrogène d'une seule molécule d'ammoniaque, et dans la carbamide à deux atomes d'hydrogène de deux molécules d'ammoniaque :

$$Az\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right. \qquad CO\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$$

Carbimide (acide cyanique). — Carbamide (urée).

104. Carbimide (*Acide cyanique*) COAzH. — Ce corps peu stable n'est pas à proprement parler un acide. Quand on traite ses combinaisons métalliques, comme

le cyanate de potasse, par l'acide chlorhydrique, il fixe les éléments de l'eau et se dédouble en acide carbonique et en ammoniaque, qui s'unit à l'excès d'acide chlorhydrique :

$CAzK$	+	$2HCl$	+	H^2O	=	KCl	+	AzH^4Cl	+	CO^2
Cyanate de potasse.		Acide chlorhydrique.		Eau.		Chlorure de potassium.		Chlorhydrate d'ammoniaque.		Acide carbonique.

En triturant le cyanate de potasse avec de l'acide oxalique bien desséché et en évitant l'accès de l'eau, on obtient un corps polymère de l'acide cyanique, la cyamélide $n(COAzH)$ dont le poids moléculaire n'est pas connu. La cyamélide est une masse blanche porcelainée, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; soumise à la distillation, elle fournit de l'acide cyanique.

L'urée chauffée dans une petite cornue jusqu'à ce qu'elle ait l'aspect d'une masse grise et sèche, se transforme en un corps, l'acide cyanurique, qui représente trois molécules d'acide cyanique condensées $C^3O^3Az^3H^3$, et qui cristallise de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux obliques.

Comme la cyamélide, l'acide cyanurique donne de l'acide cyanique, quand on le distille. On doit recueillir l'acide cyanique dans un mélange réfrigérant.

L'acide cyanique ou carbimide se présente alors sous l'aspect d'un liquide incolore, doué d'une odeur forte et irritante. Appliqué sur la peau, il détermine une inflammation douloureuse. Il ne peut se conserver à la température ordinaire; à quelques degrés au-dessus de 0°, il passe de nouveau à l'état de cyamélide.

Les combinaisons métalliques de la carbimide sont appelées cyanates. Le *cyanate de potasse* $COAzK$ se prépare en chauffant au rouge obscur le cyanure ou le fer-

rocyanure de potassium avec l'oxyde de plomb ou le peroxyde de manganèse, et épuisant par l'alcool faible bouillant. (Voy. plus loin l'*urée* § 105.)

Il se sépare de sa solution en lames transparentes et fusibles, ressemblant au chlorate de potasse. Il est très-soluble dans l'eau et s'y convertit promptement en ammoniaque et bicarbonate de potasse :

$$\underset{\text{Cyanate de potasse.}}{COAzK} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Bicarbonate de potasse.}}{CO^3KH} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Des vapeurs d'acide cyanique étant dirigées dans un ballon contenant du gaz ammoniac pur, il se sépare une substance solide, blanche, qui est le *cyanate d'ammonium* $COAz, AzH^4$. Il est soluble dans l'eau, et sa solution récemment préparée se comporte comme celle d'un véritable cyanate, en dégageant de l'acide carbonique à froid par l'addition d'acide chlorhydrique ; mais si cette solution est abandonnée à elle-même ou soumise à l'ébullition, le cyanate d'ammoniaque qui est $COAz,AzH^4$, subit une transformation moléculaire et passe à l'état d'urée ou carbamide $CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. = COAz^2H^4$.

Les éthers cyaniques sont analogues aux cyanates métalliques ; ils renferment un groupe alcoolique au lieu d'un métal.

Le *cyanate de méthyle* $COAz,CH^3$ ou méthyl-carbimide est un liquide incolore, bouillant à 40°, qu'on obtient par la distillation au bain d'huile d'un mélange de 2 parties de sulfométhylate de potasse et de 1 partie de cyanate de potasse.

Le *cyanate d'éthyle* $COAz,C^2H^5$ est un liquide excessivement irritant, il bout à 60°.

De même que l'acide cyanique traité par les alcalis se décompose en carbonate et en ammoniaque, de même

les éthers cyaniques se décomposent en carbonates et en ammoniaques composées :

$COAzH$	+	$2KHO$	=	CO^3K^2	+	AzH^3
Acide cyanique.		Potasse.		Carbonate de potasse.		Ammoniaque.
$COAz,CH^3$	+	$2KHO$	=	CO^3K^2	+	AzH^2,CH^3
Cyanate de méthyle.		Potasse.		Carbonate de potasse.		Méthylamine.
$COAz,C^2H^5$	+	$2KHO$	=	CO^3K^2	+	AzH^2,C^2H^5
Cyanate d'éthyle.		Potasse.		Carbonate de potasse.		Éthylamine.

L'acide cyanique et l'ammoniaque donnent en s'unissant du cyanate d'ammoniaque qui se convertit rapidement en urée; avec les éthers cyaniques, la réaction finale est identique, et sous l'influence de l'ammoniaque ils fournissent des urées substituées ou urées composées :

$COAzH$	+	AzH^3	=	$COAz^2H^4$
Acide cyanique.		Ammoniaque.		Urée.
$COAz,CH^3$	+	AzH^3	=	$COAz^2H^3(CH^3)$
Cyanate de méthyle.		Ammoniaque.		Méthylurée.
$COAz,C^2H^5$	+	AzH^3	=	$COAz^2H^3(C^2H^5)$
Cyanate. d'éthyle		Ammoniaque.		Éthylurée.

105. **Urée** (*Carbamide*) $COAz^2H^4$. — L'urée, extraite de l'urine à l'état impur par Rouelle le jeune, qui l'appela extrait savonneux de l'urine, fut isolée à l'état de pureté par Fourcroy et Vauquelin. Elle se rencontre dans l'urine des animaux, surtout celle des carnivores, en quantité moindre dans l'urine des oiseaux et des reptiles ; dans divers liquides de l'organisme, les humeurs de l'œil, le sang, la sueur, la salive, la sérosité des hydropisies, le liquide amniotique, le chyle. Suivant Picard, les humeurs suivantes en contiendraient pour 100 parties :

Salive	0,035	Sérosité de vésicatoire	0,060
Bile	0,030	Liquide de l'ascite	0,015
Lait	0,018	Liquide amniotique	0,035
Humeurs de l'œil	0,500		
Sueur	0,088		

Quant à l'urine dont on excrète en moyenne 1200 grammes par jour, elle renferme une quantité variable d'urée, suivant que l'on considère l'urine émise après le repas, après le sommeil ou après l'ingestion de boissons aqueuses. L'urée excrétée dans les 24 heures varie de quantité avec l'âge du sujet, et son alimentation.

D'après Lecanu, un homme adulte émet 27 grammes d'urée en 24 heures. De nombreuses expériences ont donné à Bischoff 27 grammes d'urée pour un homme de vingt-deux ans, et 39 grammes pour un homme de trente et un ans. Vogel admet que le poids d'urée émis par les adultes oscille entre 25 et 40 grammes.

Lehmann a recherché sur lui-même les rapports de l'alimentation et de l'urée sécrétée; il a constaté les variations suivantes :

Nourriture animale	52,25	Nourriture non azotée	15,41
— végétale	22,52		
— mixte	32,53		

Un autre expérimentateur a trouvé pour une alimentation purement animale de 51 à 90 grammes d'urée en 24 heures; devant ces chiffres élevés, il faut tenir compte du tempérament du sujet mis en expérience. Bodeker, sur 10 hommes adultes, a trouvé comme minimum 20 grammes et comme maximum 38 grammes en 24 heures. Ces chiffres coïncident avec les moyennes données par Vogel et par Lecanu.

Dans les maladies aiguës, la proportion d'urée augmente et s'élève jusqu'à 60 ou 70 grammes en 24 heures.

L'urée est le dernier terme de la transformation des tissus de l'organisme qui sont éliminés pour faire place à une nouvelle substance, dont les matériaux sont fournis par les aliments. L'urée représente les 5/6 de l'azote absorbé avec les aliments; ce sont les reins qui enlèvent au sang l'urée dont celui-ci est chargé, mais dans les maladies où ces organes sont affectés, l'urée s'accumule dans le sang, comme on l'observe dans le choléra, la maladie de Bright, et se trouve alors en proportion notable dans les liquides musculaires, dans la salive, dans la bile. Après l'ablation des reins, l'urée qui s'est accumulée dans le sang s'élimine par les muqueuses gastro-intestinales à l'état de carbonate d'ammoniaque (Claude Bernard).

Quelle est l'origine immédiate de l'urée? Liebig pense que les tissus se transforment primitivement en acide urique, qui s'oxyde en présence de l'eau et passe à l'état d'urée : en effet, l'acide urique traité par un oxydant fournit de l'urée, et la proportion de celle-ci augmente après l'introduction dans l'organisme d'acide urique, de créatine et de créatinine. Il est donc probable que ces trois derniers corps sont les produits directs de la désassimilation des tissus, et qu'ils se convertissent ultérieurement en urée.

L'urée s'extrait de l'urine en évaporant celle-ci à consistance sirupeuse, laissant refroidir, et y ajoutant un volume d'acide azotique égal au tiers. Le tout se prend en une masse de cristaux qu'on laisse égoutter sur un entonnoir et qu'on lave avec un peu d'eau froide. On redissout ensuite les cristaux dans l'eau chaude, en y ajoutant du charbon animal, et l'on filtre la solution incolore d'azotate d'urée qui cristallise par le refroidissement. On en sépare l'urée en ajoutant à la solution d'azotate une solution concentrée de carbonate de

potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On évapore au bain-marie à siccité, et le résidu, mélange d'azotate de potasse et d'urée, est repris par l'alcool bouillant, qui dissout seulement l'urée et l'abandonne par l'évaporation.

La synthèse de l'urée par la transformation du cyanate d'ammonium est due à Wœhler. On opère de la manière suivante :

On fait un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium, bien sec, avec 1 partie de peroxyde de manganèse en poudre fine ; et on le chauffe au rouge sombre dans une poêle de tôle en remuant continuellement la masse. L'oxygène de l'air et celui de l'oxyde de manganèse convertissent le ferrocyanure de potassium en oxyde ferrique et en cyanate de potasse. On épuise le mélange par de l'eau qui enlève le cyanate de potasse, et l'on ajoute à la solution du sulfate d'ammoniaque. Par double décomposition, il se forme du sulfate de potasse dont une partie se dépose et du cyanate d'ammoniaque en solution ; on décante et l'on évapore la solution au bain-marie. Pendant l'évaporation, le cyanate d'ammoniaque passe à l'état d'urée, et le résidu sec de l'évaporation est un mélange de sulfate de potasse et d'urée ; on isole celle-ci en épuisant ce résidu par l'alcool bouillant qui ne dissout pas le sulfate de potasse.

Depuis cette synthèse remarquable, qui date de 1829, l'urée a été reproduite artificiellement de diverses manières :

1° Par l'action du chlorure de carbonyle (oxychlorure de carbone), sur l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{COCl^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Urée.}}{CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{2AzH^4Cl}$$

2° Par l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle :

$$CO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2AzH^3 = CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + 2C^2H^6O$$

Carbonate d'éthyle. Ammoniaque. Urée. Alcool.

Ces deux synthèses, dues à M. Natanson, montrent bien que l'urée est l'amide de l'acide carbonique ; elles rentrent dans le procédé général d'obtention des amides (voy. § 66).

L'urée prend encore naissance dans l'oxydation de l'acide urique, de l'allantoïne, de l'albumine, du gluten, etc.

Elle se dépose de sa solution aqueuse en larges prismes aplatis et striés. Elle est incolore, d'une saveur fraîche, soluble dans son poids d'eau à 15° et dans son poids d'alcool bouillant, elle est peu soluble dans l'éther ; ses solutions sont neutres. Elle fond à 120° ; à une température un peu plus élevée, elle se décompose ; les produits de la réaction sont nombreux et complexes ; l'un d'eux, le biuret dérive de deux molécules d'urée, moins une molécule d'ammoniaque :

$$2\,CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. = C^2O^2Az^3H^5 + AzH^3$$

Urée. Biuret. Ammoniaque.

Plus fortement chauffée, l'urée laisse un résidu d'acide cyanurique.

Étant du carbonate neutre d'ammoniaque, moins de l'eau, l'urée peut absorber celle-ci et se transformer de nouveau en acide carbonique et ammoniaque ; c'est ce qui a lieu lorsque l'urée est chauffée à 140°, en vase clos, avec de l'eau. Cette fixation des éléments de l'eau se produit dans la fermentation de l'urine, qui, abandonnée à elle-même, dégage de l'ammoniaque et du sesqui-carbonate d'ammoniaque.

106. Les trois réactions suivantes ont servi de base à des procédés de dosage de l'urée :

1° Traitée par un courant de chlore en solution aqueuse, l'urée se détruit entièrement en acide carbonique et en azote (procédé de Lecomte) :

$$\underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^6} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6HCl} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2}$$

2° L'acide azoteux, l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses et les azotites décomposent instantanément l'urée en eau, acide carbonique et azote. (Procédé de Millon pour le dosage de l'urée.)

$$\underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{Az^2O^3} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Azote.}}{Az^4}$$

3° L'azotate mercurique ajouté à une liqueur qu'on maintient neutre à l'aide du carbonate de soude, en précipite complétement l'urée; le précipité blanc et gélatineux devient grenu par l'ébullition avec l'eau; il est formé d'une molécule d'azotate mercurique et d'une molécule d'urée. C'est sur cette réaction qu'est fondé le procédé de Liebig pour le dosage de l'urée.

L'urée se comporte comme une base à l'égard de quelques acides énergiques, comme l'acide azotique, l'acide oxalique. Elle ne se combine ni à l'acide carbonique, ni à l'acide tartrique.

L'*azotate d'urée* $COAz^2H^4, AzO^3H$ se produit toutes les fois qu'à une solution concentrée d'urée, on ajoute de l'acide azotique ; la solution se prend en une masse de cristaux d'azotate d'urée, en prismes ou en feuillets brillants, anhydres, rougissant fortement le tournesol. Peu solubles dans l'eau froide, ils le sont encore moins dans l'acide azotique concentré. La solution d'azotate

... d'un carbonate alcalin, ... et il se forme de ...

... sur l'urée fondue s'y ... détruit par l'eau. ... cristallisée qui se sé... les solutions concentrées ...

... aux oxydes et à cer... d'urée et d'oxyde ... d'argent, de soude, de ... le chlorure de so... est en prismes ... lorsqu'on mé... molécule d'urée et ...

... — On constate fa... en rédui... évaporation au ... pur; il se ... Dans les ... petite ... pour déceler ... sang, on sépare ... mercurique en ... combi... On y ... enlève tout ... liqueur ... l'acide acéti... l'urée. ... d'azote, on dé-

compose une partie de celui-ci par le carbonate de potasse, on évapore à siccité, et l'on reprend par l'alcool absolu, qui abandonne l'urée à l'état de pureté.

Les propriétés caractéristiques qui servent à reconnaître l'urée sont les suivantes : forme cristalline de l'urée, et forme cristalline de l'azotate, leur volatilisation complète s'ils sont chauffés sur une lame de platine; précipitation de l'urée par l'acide azotique, l'acide oxalique, l'azotate mercurique et sa décomposition en acide carbonique et en azote par le chlore ou les hypochlorites.

Un grand nombre de procédés servent à doser l'urée qui existe dans les liquides de l'organisme. Nous ne citerons que celui de M. Lecomte, procédé basé sur la décomposition en acide carbonique et en azote, que le chlore et les hypochlorites alcalins font subir à l'urée ; c'est le plus commode et le plus expéditif. Dans ce procédé, on recueille l'azote provenant de la décomposition de l'urée et on le mesure; de son volume et de sa densité, on déduit son poids; 34 centimètres cubes d'azote à la température de 0°, et à la pression de 76 centimètres représentent 10 centigrammes d'urée (1).

On se sert d'un petit ballon de 150 centimètres cubes environ de capacité, auquel on adapte un tube recourbé propre à recueillir les gaz et d'un petit diamètre intérieur, dont l'extrémité libre peut s'engager dans un tube gradué de 50 centimètres cubes divisé en dixièmes de centimètres et placé sur la cuve à eau. On introduit dans la fiole 20 grammes d'urine environ, on la remplit exactement avec de l'hypochlorite de

(1) 10 centigrammes d'urée renferment réellement 37 centimètres cubes d'azote; mais, dans le procédé de Lecomte, on n'en recueille que 34. Comme ce chiffre est constant, il sert à calculer la proportion d'urée.

soude marquant 1 degré 1/2 à l'aréomètre de Baumé, et l'on ferme rapidement la fiole, de manière que le liquide remonte dans le tube. Il se dégage aussitôt de l'azote qui pousse devant lui la petite colonne de liquide introduit dans le tube, et chasse ainsi le peu d'air qui s'y trouvait. Quand le liquide arrive à l'extrémité libre du tube, on introduit celle-ci sous l'éprouvette graduée, et l'on chauffe le petit ballon. Au bout de vingt minutes environ, il ne se dégage plus de gaz dans le tube gradué et l'opération est terminée : on enlève le tube de la cuve à eau en le plaçant sur une petite soucoupe pleine de ce liquide, et on le plonge dans une éprouvette remplie d'eau froide. On note la température de l'eau, le volume d'azote et la pression barométique. L'azote est ainsi mesuré humide, à une certaine température et à une certaine pression. Il faut ramener le volume observé à ce qu'il serait à 0°, sous la pression de 760 millimètres, le gaz étant parfaitement sec. Le calcul s'effectue à l'aide de la formule suivante :

$$V' = \frac{V(H-f)}{(1 + 0,00367t)760},$$

V′ étant le volume cherché, V le volume observé, H la hauteur barométrique, f la tension de la vapeur d'eau à la température t à laquelle le gaz a été mesuré. Le dénominateur 760 $(1 + 0,00367\,t)$ indique la correction à faire pour la dilatation des gaz, sous la pression normale, à la température t; 0,00367 étant le coefficient de dilatation des gaz.

La valeur de f et celle du dénominateur sont données à toutes les températures comprises entre 0° et 30° par les tables suivantes, dües à M. Regnault :

TEMPÉRATURE t.	VALEUR du dénominateur $760(1+0,00367)$.	TENSION de la vapeur d'eau f.	TEMPÉRATURE t.	VALEUR du dénominateur $760(1+0,00367)$.	TENSION de la vapeur d'eau f.
0	760	4,6	16	804,6	13,5
1	762,8	4,9	17	807,4	14,4
2	765,6	5,3	18	810,2	15,3
3	768,4	5,7	19	813,0	16,3
4	771,2	6,1	20	815,8	17,4
5	773,9	6,5	21	818,6	18,5
6	776,7	7,0	22	821,4	19,7
7	779,5	7,5	23	824,1	20,9
8	782,3	8,0	24	826,9	22,2
9	785,1	8,6	25	829,7	23,6
10	787,9	9,2	26	832,5	25,0
11	790,7	9,8	27	835,3	26,5
12	793,5	10,5	28	838,1	28,1
13	796,3	11,2	29	840,9	29,8
14	799,1	11,9	30	843,7	31,5
15	801,8	12,7			

Supposons qu'une analyse d'urine nous ait fourni pour 20 grammes de ce liquide, 42 centimètres cubes d'azote humide, à la pression de 758 et à la température de 20° ; pour avoir le volume cherché, l'équation

$$V' = \frac{V(H-f)}{760(1+0,00367t)} \text{ devient } V' = \frac{42(758-17,4)}{815,18}$$

les tables précédentes donnant 17,4 pour la valeur de f à 20°, et 815,18 pour la valeur du dénominateur à cette même température. Les calculs étant effectués, on voit que le volume de l'azote, sec et à 0°, sous la pression normale, est de 37 centimètres ; or comme dans le procédé Lecomte, 34 centimètres cubes représentent 10 centigrammes d'urée, les 37 centimètres cubes que nous avons obtenus correspondent à 109 milligrammes d'urée pour 20 grammes de l'urine analysée (il n'y a qu'à diviser le nombre de centimètres cubes trouvé par 0,34 pour avoir le poids de l'urée ; $\frac{0,37}{0,34} = 0^{gr},109$).

On se contente souvent de traiter par l'hypochlorite de soude, l'urine telle qu'elle a été émise, et cela est suf fisant dans la plupart des cas. Mais si l'on veut avoir un dosage plus rigoureux, il faut précipiter 20 centimètres cubes d'urine à l'ébullition par un peu de sous-acétate de plomb, puis ajouter 3 grammes de carbonate de soude pulvérisé pour séparer l'excès du plomb, filtrer, étendre d'eau en lavant le précipité de manière à avoir 50 centimètres de liquide, et prendre la moitié de celui-ci, qui représente 10 centimètres cubes d'urine, pour y doser l'urée.

Un procédé seulement approximatif, mais très-rapide, de dosage de l'urée consiste à introduire dans un long tube gradué en dixièmes de centimètres cubes, d'abord un peu de mercure, puis un volume mesuré d'urine, de remplir entièrement le tube de la solution d'hypochlorite de soude, et de retourner le tube en faisant plonger son extrémité inférieure dans un verre renfermant du mercure. Au bout de quelques instants la décomposition commence, et l'azote se trouve dans la partie supérieure du tube gradué où on lit son volume.

108. **Urées composées.** — Le remplacement de 1 ou 2 atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques dans l'urée ou carbamide $COAz^2H^4$ donne] naissance aux urées composées (Wurtz) :

$COAz^2H^4$	$COAz^2H^3(CH^3)$	$COAz^2H^2(CH^3)^2$
Urée.	Méthylurée.	Diméthylurée.

Comme nous l'avons vu en parlant des éthers cyaniques, la génération des urées composées est analogue à celle de l'urée ordinaire; elles dérivent de l'action de l'ammoniaque sur les éthers cyaniques comme l'urée dérive de l'action de l'ammoniaque sur l'acide cyanique. Aussi l'éthylurée se prépare en ajoutant de

l'ammoniaque liquide à du cyanate d'éthyle, et la liqueur évaporée dépose des cristaux d'éthylurée :

$$COAzC^2H^5 + AzH^3 = COAz^2H^3(C^2H^5)$$

Cyanate d'éthyle. Ammoniaque. Éthylurée.

En remplaçant dans l'équation précédente l'ammoniaque par une ammoniaque composée, on obtient une urée composée renfermant deux radicaux alcooliques :

$$COAzC^2H^5 + AzH^2(C^2H^5) = CO\left\{\begin{matrix} AzHC^2H^5 \\ AzHC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

Cyanate d'éthyle. Éthylamine. Diéthylurée.

Les urées composées sont nombreuses ; le point principal de leur histoire est de se dédoubler par les alcalis en carbonate et en ammoniaques composées, comme l'urée se dédouble en carbonate et en ammoniaque :

$$COAz^2H^4 + 2KHO = CO^3K^2 + 2AzH^3$$

Urée. Potasse. Carbonate de potasse. Ammoniaque.

$$COAz^2H^3(C^2H^5) + 2KHO = CO^3K^2 + AzH^2C^2H^5 + AzH^3$$

Ethylurée. Potasse. Carbonate de potasse. Éthylamine. Ammoniaque,

$$COAz^2H^2(C^2H^5)^2 + 2KHO = CO^3K^2 + 2(AzH^2,C^2H^5)$$

Diéthylurée. Potasse. Carbonate de potasse. Éthylamine.

Il existe aussi des urées composées à radicaux acides, telle est l'acétylurée $COAz^2H^3(C^2H^3O)$, que fournit l'action du chlorure d'acétyle sur l'urée. Un grand nombre de corps dérivés de l'acide urique paraissent être des urées renfermant des radicaux acides diatomiques, comme l'acide parabanique ou oxalylurée $COAz^2H^2(C^2O^2)$, l'alloxane ou mésoxalylurée $CO\,Az^2H^2(C^3O^3)$, etc.; mais jusqu'à présent on n'a pu les obtenir qu'en pre-

nant l'acide urique pour point de départ, et tant que leur synthèse n'aura pas prouvé leur constitution, on ne sera pas suffisamment autorisé à les étudier avec les urées composées.

109. **Cyanamide** CAz^2H^2. — Le corps appelé cyanamide représente l'urée ou le cyanate d'ammonium moins 2 molécules d'eau : il se prépare indirectement en dirigeant dans de l'éther du chlorure de cyanogène gazeux et du gaz ammoniac sec. Il se sépare du chlorhydrate d'ammoniaque, et l'éther retient en solution la cyanamide.

La cyanamide est cristallisée, déliquescente; elle fond à 40°. Si l'on additionne sa solution aqueuse d'un peu d'acide azotique, elle fixe de l'eau et se convertit en urée qui se précipite à l'état d'azotate.

110. **Sulfocyanates.** — La fixation du soufre sur les cyanures donne les sulfocyanates, comme celle de l'oxygène donne les cyanates :

CAzK	COAzK	CSAzK
Cyanure de potassium.	Cyanate de potassium.	Sulfocyanate de potassium.

Le sulfocyanate de potassium, appelé aussi sulfocyanure, se prépare en chauffant au rouge obscur dans un creuset couvert un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium et de 1 partie de fleur de soufre. On dissout la masse dans l'eau, on ajoute une solution de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de carbonate de fer, on filtre, on évapore à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool qui abandonne le sulfocyanate par l'évaporation spontanée.

Ce sel est en longs prismes striés qui ressemblent au salpêtre ; il est très-vénéneux, il colore les sels ferriques en rouge de sang. Cette propriété appartient à tous les sulfocyanates.

Les autres sulfocyanates se forment par doubles décompositions.

L'acide sulfocyanique CSAzH, plus stable que son congénère, l'acide cyanique ou carbimide, COAzH est un liquide incolore, fortement acide, soluble dans l'eau, et se décomposant par l'ébullition ; il bout à 102° et se solidifie à 12° ; il est toxique.

Le sulfocyanate mercureux $(CSAz)^2Hg^2$ qu'on obtient en précipitant l'azotate mercureux par une solution de sulfocyanate de potassium est une poudre blanche, combustible, qui en brûlant se boursoufle et augmente considérablement de volume. La combustion de ce sel en a fait pendant quelque temps un jouet à la mode, qu'on vendait sous le nom de *serpent de Pharaon*. Le sulfocyanate mercureux est doublement toxique comme sulfocyanate et comme composé mercuriel ; il a été cause de plusieurs accidents. En brûlant, il dégage de l'azote, de l'acide sulfureux et de la vapeur de mercure.

CHAPITRE X

ACIDES DÉRIVÉS DES GLYCOLS (suite).

Acide glycollique. — Acide lactique. — Amides glycolliques : Glycocolle, Acide hippurique, Sarkosine, Créatine. — Amides lactiques : Alanine et homologues. — Acides bibasiques : Acide oxalique, Acide succinique.

111. **Acide glycollique** $C^2H^4O^3$. — Il est le premier terme d'une série d'acides homologues, acide lactique, acide oxybutyrique, acide leucique, etc. Les amides de ces corps sont très-répandus dans l'organisme ; ce sont le glycocolle et ses dérivés, l'alanine, la leucine, etc.

L'acide glycollique est le premier produit d'oxydation du glycol sous l'influence de l'acide azotique étendu. Il se forme dans cette action un sirop épais qu'on sature par la chaux et d'où le glycollate de chaux se précipite, lorsqu'on l'additionne d'alcool.

L'acide glycollique fut découvert dans l'action de l'acide azoteux sur le glycocolle ou sucre de gélatine :

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^3O^2,AzH^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzO^2H} = \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^2H^4O^3}$$

Il se prépare synthétiquement par l'ébullition des solutions aqueuses des chloracétates, bromacétates ou iodacétates de potasse, de plomb ou d'argent. Il se sépare un chlorure, bromure ou iodure métallique :

$$\underset{\text{Chloracétate d'argent.}}{C^2H^2ClO^2Ag} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{AgCl} + \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^2H^3(OH)O^2}$$

L'acide glycollique dérive de l'acide chloracétique par substitution du groupe OH à l'atome de chlore; l'acide chloracétique se comporte comme un éther chlorhydrique, et la relation est la même entre l'acide chloracétique et l'acide glycollique qu'entre un éther chlorhydrique et son alcool:

$C^2H^3ClO^2$ Acide chloracétique.	$C^2H^3(OH)O^2$ Acide glycollique.
C^2H^5Cl Chlorure d'éthyle.	C^2H^5,OH Alcool.

Ainsi obtenu, l'acide glycollique est isolé par concentration de la solution aqueuse.

Il se présente en beaux cristaux déliquescents, très-acides, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 78-79°. A 150°, il commence à se décomposer.

L'acide glycollique dérivant du glycol, qui est un double alcool par oxydation d'un seul des 2 côtés alcools, est ainsi constitué :

$$C^2H^4O^3 = \begin{matrix} CH^2,OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Il est tout à la fois alcool monoatomique et acide monobasique. Le glycol représentant 2 molécules d'alcool méthylique unies après avoir perdu chacune un atome d'hydrogène (§ 87), on peut de même regarder l'acide glycollique comme résultant de l'union des résidus d'une molécule d'acide formique et d'une molécule d'alcool méthylique:

$$\underset{\text{Acide formique.}}{C(H)O^2H} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C(H)H^2,OH} - \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Acide glycollique.}}{\begin{matrix} CH^2,OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}}$$

Toutes ces réactions lui sont imprimées par ce dou-

ble caractère d'acide monobasique indiqué par le groupe CO^2H, et d'alcool monoatomique indiqué par le groupe OH ; elles peuvent être prévues d'après ce que nous savons des propriétés des alcools monoatomiques et des acides monobasiques.

Les alcools, par l'acide chlorhydrique, bromhydrique, sont transformés en chlorures ou bromures (remplacement de OH par Cl, par Br) :

$$CH^3{,}OH + HCl = CH^3Cl + H^2O$$

Alcool méthylique. Acide chlorhydrique. Chlorure de méthyle. Eau.

De même avec l'acide glycollique, on a une réaction analogue :

$$\begin{matrix} CH^2{,}OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + H^2O$$

Acide glycollique. Acide chlorhydrique. Acide chloracétique (1). Eau.

Traités par les chlorures d'acides, les alcools se convertissent en éthers :

$$CH^3{,}OH + C^2H^3OCl + CH^3{,}C^2H^3O^2 + H^2O$$

Alcool méthylique. Chorure d'acétyle. Acétate de méthyle. Eau.

Avec l'acide glycollique, la réaction est la même :

$$\begin{matrix} CH^2{,}OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + C^2H^3OCl = \begin{matrix} CH^2{,}C^2H^3O^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + HCl$$

Acide glycollique. Chlorure d'acétyle. Acide acéto-glycollique. Acide chlorhydrique.

Les alcools, en remplaçant leur hydrogène basique

(1) On peut dire aussi de l'acide chloracétique qu'il est moitié éther chlorhydrique, car il a les réactions d'un éther chlorhydrique, et moitié acide monobasique.

par un radical alcoolique, donnent des éthers ordinaires :

C^2H^5,OH — Alcool. $C^2H^5O,C^2H^5 = C^4H^{10}O$ — Éther.

La même substitution opérée dans l'acide glycollique donne des éthers qui fonctionnent encore comme acides monobasiques :

CH^2,OH	CH^2,OC^2H^5
CO^2H	CO^2H
Acide glycollique.	Acide éthylglycollique.

Comme acide monobasique, l'acide glycollique fournit des sels neutres et des éthers neutres :

CHO^2H	CHO^2Na	CHO^2,C^2H^5
Acide formique.	Formiate de sodium.	Formiate d'éthyle.
CH^2OH / CO^2H	CH^2OH / CO^2Na	CH^2OH / CO^2,C^2H^5
Acide glycollique.	Glycollate de sodium.	Glycollate monoéthylique.

Suivant que la substitution des radicaux alcooliques a lieu dans le côté alcool ou le côté acide, on a, avec l'acide glycollique, deux éthers isomères :

CH^2,OC^2H^5	CH^2,OH
CO^2H	CO^2,C^2H^5
Acide éthylglycollique.	Glycollate monoéthylique.

l'un acide monobasique, le second éther-alcool ; mais la substitution peut porter à la fois sur les 2 groupes, et on a alors le glycollate diéthylique ou éthyglycollate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CH^2,OC^2H^5 \\ CO^2,C^2H^5 \end{array}$$

A l'acide glycollique correspondent donc trois séries d'éthers. Ce caractère de fournir un éther neutre à 2 radicaux alcooliques en fait un composé diatomique, tandis qu'il est acide monobasique. On exprime ce caractère en disant qu'il est un acide monobasique et diatomique.

Tous ses homologues (acides lactique, oxybutyrique, leucique, etc.) sont constitués de la même façon, et ce que nous venons de dire de l'acide glycollique s'applique complétement à eux.

De même qu'à ces acides correspondent 3 séries d'éthers, de même ils ont 3 séries d'amides; nous y reviendrons bientôt (§ 113).

L'acide glycollique existe dans l'organisme, non libre, mais à l'état de dérivé ammoniacal, d'amide, le *glycocolle* (§ 114).

112. **Acide lactique** $C^3H^6O^3$. — Il existe deux acides lactiques isomères, tous les deux monobasiques et diatomiques, dont l'aspect, les réactions sont les mêmes, et qui diffèrent par leur origine, leur constitution, et la forme cristalline de quelques-uns de leurs sels. L'un d'eux, l'acide lactique ordinaire, a été découvert par Scheele dans le lait aigri et dans divers sucs végétaux comme le jus de betterave. Il est le produit d'une fermentation spéciale du sucre, dite fermentation lactique.

L'autre, l'acide sarcolactique, se rencontre dans les liquides de l'économie, et principalement dans le liquide qui baigne les fibres musculaires.

L'acide lactique ordinaire, appelé simplement acide lactique, se forme par l'oxydation du propylglycol:

$$\underset{\text{Propylglycol.}}{C^3H^8O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Il représente l'acide glycollique, dont un atome d'hydrogène du radical est remplacé par du méthyle; sa constitution est donc donnée par la formule :

$$\begin{array}{l} CH(CH^3)OH \\ CO^2H \end{array} = C^3H^6O^3$$

Acide lactique.

L'acide sarcolactique a été préparé synthétiquement par l'action de la potasse sur le glycol monocyanhydrique, obtenu lui-même avec le cyanure de potassium et le glycol monochlorhydrique :

$$\underset{\text{Glycol monochlorhydrique.}}{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH^2,OH \end{array}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{CAzK} = \underset{\text{Glycol monocyanhydrique.}}{\begin{array}{l} CH^2CAz \\ CH^2,OH \end{array}} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl}$$

$$\underset{\text{Glycol monocyanhydrique.}}{\begin{array}{l} CH^2CAz \\ CH^2,OH \end{array}} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Sarcolactate de potassium.}}{\begin{array}{l} CH^2,CO^2K \\ CH^2,OH \end{array}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Cette synthèse nous indique sa constitution; l'isomérie des 2 acides lactiques est représentée par les formules suivantes, qui les montrent tous les deux acides monobasiques et diatomiques, c'est-à-dire renfermant chacun un groupe CO^2H, et un groupe OH,

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH,OH \\ CO^2H \end{array}} \qquad \underset{\text{Acide sarcolactique.}}{\begin{array}{l} CH^2,OH \\ CH^2 \\ CO^2H \end{array}}$$

En décrivant la préparation de l'acide butyrique par fermentation, nous avons vu (§ 65) que la première phase de cette fermentation donne naissance à du lactate de chaux, l'acide lactique dérivant de la transformation du sucre et de la lactine du lait sous l'influence du ferment lactique, composé de petits globules ou

d'articles très-courts, beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière, et ne se développant que dans les liqueurs neutres. Quand les matières abandonnées à la fermentation sont converties en une masse de lactate de chaux, on dissout celui-ci dans l'eau bouillante (10 kilogrammes d'eau pour 3 kilogrammes de sucre employé), on filtre la solution, on la concentre et on laisse déposer le lactate de chaux, qu'on exprime ensuite fortement pour en chasser les eaux mères colorées. Le lactate de chaux incolore est redissous dans l'eau et décomposé avec précaution par l'acide sulfurique étendu, qui précipite du sulfate de chaux. L'acide lactique reste dans la solution que l'on concentre au bain-marie.

L'acide lactique est liquide, sirupeux, incolore, d'une saveur très-acide, ne se solidifiant pas à — 26°. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en acide dilactique, en perdant une molécule d'eau pour deux molécules d'acide lactique; plus fortement chauffé, l'acide dilactique perd une autre molécule d'eau, et il distille une substance cristallisée, la lactide $C^6H^8O^4$. La lactide, par l'ébullition avec l'eau, repasse à l'état d'acide lactique :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2(C^3H^6O^3)} = \underset{\text{Acide dilactique.}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Acide dilactique.}}{C^6H^{10}O^5} = \underset{\text{Lactide.}}{C^6H^8O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide lactique dégage de l'oxyde de carbone; distillé avec un mélange d'acide sulfurique, de sel marin et de peroxyde de manganèse, il donne de l'aldéhyde et du chloral.

Avec les réactifs, il se comporte comme l'acide gly-

collique; ainsi l'acide chlorhydrique le convertit en acide chloropropionique $C^3H^5ClO^2$:

$$\begin{array}{cccc} CH^3 & & CH^3 & \\ | & & | & \\ CHOH + & HCl = & CHCl + & H^2O \\ | & & | & \\ CO^2H & & CO^2H & \\ \text{Acide lactique.} & \text{Acide chlorhydrique.} & \text{Acide chloropropionique.} & \text{Eau.} \end{array}$$

Comme l'acide glycollique, il fournit trois séries d'éthers, trois dérivés amidés, etc.

Tous les homologues des acides glycollique et lactique subissent le même ordre de réactions; leur double caractère d'alcool et d'acide a été établi par les recherches de MM. Wurtz et Friedel sur l'acide lactique ordinaire.

113. **Amides glycolliques.** — Nous avons dit qu'à l'acide glycollique et à ses homologues se rapportent 3 dérivés amidés, de même qu'il s'y rapporte 3 séries d'éthers. Effectivement, un alcool remplace OH par AzH^2, de là, formation d'une ammoniaque composée:

$$\begin{array}{cc} CH^3,OH & CH^3,AzH^2 \\ \text{Alcool méthylique.} & \text{Méthylamine.} \end{array}$$

Un acide remplace OH du groupe $CO^2H = CO,OH$ par AzH^2, ou en d'autres termes, un radical acide est introduit dans l'ammoniaque, de là une amide:

$$\begin{array}{cc} CHO^2H & CHO,AzH^2 \\ \text{Acide formique.} & \text{Formiamide.} \end{array}$$

Dans l'acide glycollique, tout à la fois acide et alcool, les mêmes réactions peuvent avoir lieu sur les deux groupes (alcool et acide) séparément ou simultanément; par suite, trois dérivés amidés possibles pour l'acide glycollique :

CH^2OH	CH^2AzH^2	CH^2OH	CH^2AzH^2
CO^2H	CO^2H	$COAzH^2$	$COAzH^2$
Acide glycollique.	Glycocolle.	Amide glycollique.	Diamide glycollique.

De ces trois composés, nous étudierons seulement le glycocolle et ses dérivés, qui sont : l'acide hippurique, la sarkosine et la créatine.

114. **Glycocolle** $C^2H^5AzO^2 = \begin{matrix} CH^2AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$. — Braconnot le découvrit en 1820, dans l'action de l'acide sulfurique sur la gélatine, et lui donna le nom de sucre de gélatine. Depuis, on l'obtint dans le dédoublement de l'acide hippurique, des acides de la bile, de l'acide urique.

La synthèse en a été faite par M. Cahours; elle consiste à traiter par l'ammoniaque, l'acide chloracétique ou bromacétique :

$$C^2H^3ClO^2 + 2AzH^3 = C^2H^3(AzH^2)O^2 + AzH^4Cl$$

Acide chloracétique. — Ammoniaque. — Glycocolle. — Chlorhydrate d'ammoniaque.

Le glycocolle se présente ainsi comme un acide amido-acétique ou acétamique ; le groupe monoatomique AzH^2 tient la place d'un atome d'hydrogène de l'acide acétique :

$C^2H^4O^2$	$C^2H^3(AzH^2)O^2$
Acide acétique.	Acide acétamique (glycocolle).

Pour obtenir le glycocolle avec la gélatine, on soumet celle-ci à l'ébullition pendant plusieurs heures avec de l'acide sulfurique étendu ; on sature la liqueur par le carbonate de baryte pour séparer l'acide sulfurique à l'état de sulfate insoluble, on filtre, et la liqueur aqueuse abandonnée à l'évaporation spontanée laisser déposer des cristaux de glycocolle.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux fusibles à 170°, solubles dans quatre fois leur poids d'eau, très-peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'acide azoteux le décompose en présence de l'eau ; de l'azote se dégage, et de l'acide glycollique se trouve en solution.

D'après sa constitution, le glycocolle nous apparaît, comme moitié base analogue aux ammoniaques composés, moitié acide monobasique :

$$C^2H^3(AzH^2)O^2 = \left\{\begin{array}{l} CH^2,AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}\right.$$

Glycocolle.

Aussi se combine-t-il aux acides et aux oxydes : avec ces derniers, il fournit de véritables sels, tels sont les glycocollates d'argent, $C^2H^2(AzH^2)O^2Ag = \begin{array}{l} CH^2AzH^2 \\ | \\ CO^2Ag \end{array}$, de baryum, de zinc, de cuivre, de plomb : le remplacement du métal par un radical alcoolique fournit des éthers glycocolliques ou acétamiques, comme le glycocollate d'éthyle $C^2H^2(AzH^2)O^2,C^2H^5$.

En présence des acides, il joue le rôle d'une base ; on connaît le chlorhydrate $C^2H^3AzH^2O^2,HCl$, l'azotate, l'oxalate, etc.

En considérant le groupe AzH^2 du glycocolle, et nous rappelant que dans l'ammoniaque ou les ammoniaques composées on peut remplacer l'atome d'hydrogène par un radical acide ou alcoolique, nous aurons la clef de la formation des corps complexes dérivés du glycocolle, comme le méthylglycocolle et l'acide hippurique :

AzH^3 Ammoniaque.	AzH^2,CH^3 Méthylamine.	$AzH^2(C^7H^5O)$ Benzamide.
CH^2AzH^2 | CO^2H Glycocolle.	$CH^2AzH(CH^3)$ | CO^2H Méthylglycocolle (sarkosine).	$CH^2AzH(C^7H^5O)$ | CO^2H Benzoylglycocolle (acide hippurique).

115. ACIDE HIPPURIQUE OU BENZOYLGLYCOCOLLE $C^9H^9AzO^3$. — Cette substance s'obtient par synthèse en traitant le glycocolle argentique par le chlorure de benzoyle, ou la benzamide par l'acide monochloracétique :

$C^2H^4AzO^2,Ag$	+	C^7H^5OCl	=	$C^9H^9AzO^3$	+	$AgCl$
Glycocolle argentique.		Chlorure de benzoyle.		Acide hippurique.		Chlorure d'argent.
C^7H^5O,AzH^2	+	$C^2H^3ClO^2$	=	$C^9H^9AzO^3$	+	HCl
Benzamide.		Acide chloracétique.		Acide hippurique.		Acide chlorhydrique.

Le benzoylglycocolle, ou acide hippurique, se rencontre dans l'urine de l'homme, mais en petite quantité; un homme adulte n'émet pas plus de 40 centigrammes d'acide hippurique en vingt-quatre heures. Il augmente notablement après l'ingestion des mûres, des prunes, des baies de myrtille, probablement parce que ces substances renferment des dérivés benzoïques ou cinnamiques, car l'acide benzoïque et l'acide cinnamique, introduits dans l'économie, s'y transforment en acide hippurique qui est éliminé avec les urines. On ne sait rien de certain sur la proportion de l'acide hippurique émis dans les différents états pathologiques; il paraît augmenter dans le diabète et les fièvres intenses. L'urine des herbivores est riche en acide hippurique, qu'on extrait de la façon suivante: on concentre l'urine et on l'additionne de deux à trois fois son poids d'acide chlorhydrique; au bout de douze heures, il se sépare de l'acide hippurique fortement coloré ; on le dissout dans la soude, on y ajoute un peu de chlorure de chaux pour détruire la plus grande partie des matières colorantes, on le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique, et l'on finit de le purifier par une cristallisation dans l'eau bouillante en présence de noir animal.

Il cristallise en longs prismes incolores, peu solu-

bles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il est monobasique; les hippurates sont cristallisables.

A la distillation sèche, il se détruit en fournissant de l'acide cyanhydrique, de l'acide benzoïque, etc.

Soumis à l'ébullition avec des acides ou des alcalis, il s'assimile les éléments de l'eau, et se dédouble en glycocolle et acide benzoïque :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^9H^9AzO^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^3(AzH^2)O^2}$$

Pendant la fermentation de l'urine, ce même dédoublement a lieu ; et dans les urines anciennes on ne trouve plus d'acide hippurique, mais bien de l'acide benzoïque.

L'acide azoteux détruit l'acide hippurique avec formation d'acide benzoglycollique :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{\begin{matrix} CH^2AzH(C^7H^5O) \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzO^2H} = \underset{\text{Acide benzoglycollique.}}{\begin{matrix} CH^2(C^7H^5O^2) \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2}$$

116. *Recherche de l'acide hippurique.* — Pour constater la présence de l'acide hippurique dans l'urine, on évapore celle-ci à consistance sirupeuse, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on fait recristalliser le dépôt dans une petite quantité d'eau bouillante. On reconnaît que ces cristaux sont bien de l'acide hippurique: 1° en constatant leur forme cristalline au microscope; 2° en les chauffant jusqu'à 250° dans un petit tube; ils dégagent de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères, dont l'odeur se perçoit facilement; 3° en les traitant dans une petite capsule par de l'acide azotique concentré, évaporant à siccité et chauffant rapidement

le résidu sec dans un petit tube; il se dégage alors de la nitrobenzine qui possède l'odeur d'amandes amères.

Plusieurs autres homologues de l'acide benzoïque (acide toluique, acide cuminique), se transforment dans l'organisme en acides homologues de l'acide hippurique, et constitués comme lui :

C^7H^5O,OH Acide benzoïque.	$C^2H^3O^2,AzH(C^7H^5O)$ Acide hippurique.
C^8H^7O,OH Acide toluique.	$C^2H^3O^2,AzH(C^8H^7O)$ Acide tolurique
$C^{10}H^{11}O,OH$ Acide cuminique.	$C^2H^3O^2,AzH(C^{10}H^{11}O)$ Acide cuminurique.

117. MÉTHYLGLYCOCOLLE (*sarkosine*) $C^3H^7AzO^2$. — Le remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe AzH^2 dans le glycocolle par un radical alcoolique, fournit de nombreux composés, entre autres le méthylglycocolle ou sarkosine :

$$C^3H^7AzO^2 = \begin{matrix} CH^2,AzH(CH^3) \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Sarkosine.

On l'obtient par une réaction analogue à celle qui donne le glycocolle, en chauffant l'acide chloracétique avec la méthylamine au lieu de le chauffer avec l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^3(AzH^2)O^2} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{AzH^4Cl}$$

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Méthylamine.}}{2AzH^2CH^3} = \underset{\text{Méthylglycocolle.}}{C^2H^3(AzHCH^3)O^2} + \underset{\text{Chlorhydrate de méthylamine.}}{AzH^3(CH^3),Cl}$$

Cette synthèse a dévoilé la constitution de la sarkosine qu'on avait obtenue précédemment par la décomposition d'un alcali cristallisé, la créatine qui se ren-

contre dans les muscles. Soumise à l'ébullition avec dix fois son poids d'hydrate de baryte, la créatine s'assimile les éléments de l'eau et se dédouble en sarkosine et en urée :

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Sarkosine.}}{C^2H^3(AzHCH^3)O^2} + \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4}$$

En prolongeant l'ébullition, l'urée se détruit elle-même avec dégagement d'acide carbonique et d'ammoniaque; lorsque le liquide en ébullition n'a plus d'odeur ammoniacale, on le filtre, on sépare l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, on filtre de nouveau, et la liqueur évaporée donne des cristaux de sarkosine.

La sarkosine est en larges feuillets incolores et transparents, fort solubles dans l'eau, très-peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle joue le rôle d'une base vis-à-vis des acides. On connaît le chlorhydrate, le chloroplatinate et le sulfate de sarkosine.

118. CRÉATINE $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O$. — Lorsqu'on abandonne à lui-même pendant quelques jours un mélange de sarkosine et de cyanamide CAz^2H^2 (§ 109), ces deux corps se combinent directement, et le produit de la combinaison n'est autre que cette base puissante qui se trouve dans les muscles et qu'on a appelée *créatine*, de κρεας, chair.

La créatine, découverte par Chevreul, étudiée surtout par Liebig, existe dans la chair des oiseaux et des poissons, aussi bien que dans celle des quadrupèdes ; c'est un des principes les plus répandus, car on la rencontre également dans le cerveau et le sang, quelquefois dans l'urine.

On délaye de la chair hachée et mêlée à de la poudre de verre grossière, avec un volume et demi d'alcool, on chauffe doucement au bain-marie, et l'on exprime for-

tement la masse; on distille l'alcool au bain-marie, et on précipite le liquide restant par l'acétate de plomb. On filtre, on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et l'on évapore au bain-marie en consistance sirupeuse : au bout de quelques jours, la créatine cristallise. On doit préférer les viandes maigres pour cette préparation; la chair de gibier et celle de poulet sont plus avantageuses. D'après Neubauer, la viande de différents mammifères renferme de 17 à 20 centigrammes de créatine pour 100 grammes.

La créatine est incolore, nacrée, neutre aux papiers réactifs. Elle est fort soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cristallisée, elle renferme 12 pour 100 d'eau, $C^4H^9Az^3O^2+H^2O$; elle perd cette molécule d'eau à 100°.

Soumise à l'ébullition avec l'eau de baryte, elle fixe de l'eau, et se dédouble en urée et en sarkosine; cette formation d'urée se comprend, puisque la créatine est une combinaison de sarkosine et de cyanamide, et que la cyanamide est de l'urée, moins une molécule d'eau. (§ 109) :

$$\underset{\text{Cyanamide.}}{CAz^2H^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4}$$

Traitée par la chaux sodée, elle dégage de la méthylamine. Les acides concentrés l'altèrent; elle perd une molécule d'eau et passe à l'état de créatinine $C^4H^7Az^3O$.

Quelle est l'origine physiologique de la créatine? Il n'est pas probable qu'elle soit un élément réparateur; elle paraît être une des sources de l'urée qu'on trouve dans l'urine, un premier produit de la métamorphose des tissus, intermédiaire entre les substances protéiques plus complexes, et l'urée, terme plus simple.

119. Créatinine $C^4H^7Az^3O$. Produit de transformation de la créatine sous l'influence des acides concentrés, la créatinine existe normalement dans l'urine, le sang, le liquide amniotique. Un homme sain du poids de 54 kilogrammes élimine en vingt-quatre heures environ 1gr,166 de créatinine (Neubauer); suivant Munck, cette quantité augmente dans les maladies aiguës et par l'absorption d'une nourriture animale.

On l'extrait de l'urine en traitant celle-ci d'abord par un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline, puis par du chlorure de calcium pour séparer les phosphates terreux. On filtre, on évapore rapidement au bain-marie, presque à siccité, puis on épuise par l'alcool chaud. La solution alcoolique étant réduite par l'évaporation, on y ajoute du chlorure de zinc qui précipite bientôt une combinaison cristallisée de chlorure de zinc et de créatinine. On délaye cette combinaison dans l'eau, on y ajoute de l'hydrate de plomb, il se sépare du chlorure de plomb, de l'oxyde de zinc, et la créatinine reste en solution dans l'eau.

Elle est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, d'une réaction très-alcaline, d'une saveur caustique ; c'est une base puissante qui déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Ses sels sont parfaitement définis et bien cristallisés.

Au glycocolle, amide de l'acide glycollique, se rattachent donc : l'acide hippurique ou benzoylglycocolle, la sarkosine ou méthylglycocolle, la créatine, combinaison de sarkosine et de cyanamide, et la créatinine, dérivée de la créatine par élimination d'une molécule d'eau.

120. **Amides homologues du glycocolle.** — Les acides diatomiques et monobasiques, homologues de

l'acide glycollique, fournissent des amides homologues du glycocolle et constituées comme lui :

$C^2H^4O^3$ Acide glycollique.	$C^2H^3(AzH^2)O^2$ Glycocolle.
$C^3H^6O^3$ Acide lactique.	$C^3H^5(AzH^2)O^2$ Alanine.
$C^5H^{10}O^3$ Acide oxyvalérique.	$C^5H^9(AzH^2)O^2$ Butalanine.
$C^6H^{12}O^3$ Acide leucique.	$C^6H^{11}(AzH^2)O^2$ Leucine.

Tous ces corps ont les propriétés générales du glycocolle ; comme lui, ils renferment un groupe AzH^2 et un groupe CO^2H ; ils sont moitié bases, moitié acides et peuvent jouer ce double rôle :

$$\begin{array}{l} CH^2(AzH^2) \\ | \\ CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH(AzH^2) \\ | \\ CO^2H \end{array} \quad \text{etc.}$$

Glycocolle. Alanine.

Les deux derniers se rencontrent dans l'organisme.

121. Alanine $C^3H^5(AzH^2)O^2$. — Elle est à l'acide lactique ce que le glycocolle est à l'acide glycollique ; on l'a obtenue artificiellement, en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde-ammoniaque et d'acide cyanhydrique; elle résulte de la fixation d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acide cyanhydrique sur une molécule d'aldéhyde :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Alanine.}}{C^3H^5(AzH^2)O^2}$$

On peut la préparer avec l'acide chloropropionique et l'ammoniaque, comme on prépare le glycocolle avec l'acide chloracétique et l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Acide chloropropionique.}}{C^3H^5ClO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Alanine.}}{C^3H^5(AzH^2)O^2} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{AzH^4Cl}$$

Elle cristallise en aiguilles dures, groupées en étoiles, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Soumise à la distillation sèche, elle se dédouble en éthylamine et acide carbonique :

$$C^3H^5(AzH^2)O^2 = CO^2 + C^2H^5,AzH^2$$

Alanine. Acide carbonique. Éthylamine.

122. Butalanine $C^5H^9(AzH^2)O^2$. — Elle correspond à l'acide oxybutyrique $C^5H^{10}O^3$; Gorup-Besanez l'a découverte dans la rate et dans le pancréas. Pour l'en extraire, on hache le tissu des organes, on l'épuise par l'eau froide et on porte à l'ébullition de manière à coaguler l'albumine ; le liquide filtré et évaporé à consistance sirupeuse abandonne, au bout de quelques jours, un mélange de butalanine et de leucine. On dissout les cristaux dans l'alcool bouillant, la butalanine moins soluble se sépare la première sous forme de cristaux prismatiques incolores.

On la prépare artificiellement avec l'acide chlorovalérique et l'ammoniaque (Cahours). La distillation sèche la décompose en acide carbonique et butylamine $C^4H^9AzH^2$.

123. Leucine $C^6H^{11}(AzH^2)O^2$. — Proust la découvrit en 1818, dans le vieux fromage, et l'appela oxyde caséeux ; Fourcroy l'avait signalée dans le gras de cadavre, et désignée sous le nom d'aposépédine. La leucine prend naissance dans la putréfaction du fromage, du gluten, dans l'action de l'acide sulfurique ou de la potasse sur diverses matières azotées, telles que la chair musculaire, la laine, la gélatine, le blanc d'œuf, la corne. Dans ces réactions, elle est souvent accompagnée de glycocolle et de tyrosine (§ 194).

La leucine existe dans les organes de l'homme et des

animaux, dans le foie, le pancréas, le suc pancréatique, la rate, la glande thyroïde, la salive, les glandes salivaires, le tissu pulmonaire. Elle est identique avec le corps que Gorup-Besanez avait retiré du thymus et appelé *thymine*.

On la rencontre aussi dans les urines des albuminuriques et celles des malades atteints de fièvre typhoïde, de variole et d'atrophie aiguë du foie.

On l'extrait de ces organes en opérant comme nous l'avons dit en parlant de la butalanine. Pour se procurer de la leucine, on fait bouillir des rognures de corne avec 4 parties d'acide sulfurique concentré et 12 parties d'eau pendant trente-six heures, on sature par un lait de chaux, on fait bouillir encore vingt-quatre heures, on filtre, on ajoute au liquide filtré un très-léger excès d'acide sulfurique, on filtre de nouveau, et on concentre la liqueur. Il se dépose d'abord des cristaux de tyrosine en groupes mamelonnés, puis des lames de leucine. On lave les cristaux avec un peu d'alcool absolu, puis on les fait recristalliser dans l'eau bouillante, la tyrosine se sépare la première et les eaux mères renferment de la leucine presque pure.

La leucine s'obtient synthétiquement avec l'acide bromocaproïque $C^6H^{11}BrO^2$ et l'ammoniaque.

Elle cristallise en lamelles blanches, grasses au toucher, sans odeur; elle fond à 170°. Doucement chauffée, elle se sublime, mais par l'application d'une brusque chaleur, elle se dédouble en acide carbonique et amylamine $C^5H^{11}AzH^2$.

Fondue avec de la potasse, elle fournit de l'acide valérique.

Les formules de ces différents corps sont faciles à retenir, si l'on veut bien se rappeler qu'ils sont préparés

par l'action des acides chlorés de la série grasse sur l'ammoniaque, et qu'ils représentent ces mêmes acides dont un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe AzH^2 :

$C^2H^4O^2$ Acide acétique.	$C^2H^3(AzH^2)O^2$ Acide amido-acétique (glycocolle).
$C^3H^6O^2$ Acide propionique.	$C^3H^5(AzH^2)O^2$ Acide amido-propionique (alanine).
$C^5H^{10}O^2$ Acide valérique.	$C^5H^9(AzH^2)O^2$ Acide amido-valérique (butalanine).
$C^6H^{12}O^2$ Acide caproïque.	$C^6H^{11}(AzH^2)O^2$ Acide amido-caproïque (leucine).

Tous ces corps (excepté l'alanine) se rencontrent dans l'organisme; ils paraissent être des produits de désassimilation, et il est intéressant de constater que l'élimination de l'azote se fait par l'intermédiaire de corps de même fonction et de constitution analogue : ce sont tous des amides, comme l'urée et l'acide urique lui-même.

124. Acide oxalique $C^2O^4H^2+2H^2O$. — Le glycol, étant oxydé par ses deux côtés alcool, fournit l'acide oxalique :

$$C^2H^6O^2 = \begin{matrix} CH^2,OH \\ | \\ CH^2,OH \end{matrix} \qquad C^2O^4H^2 = \begin{matrix} CO,OH \\ | \\ CO,OH \end{matrix}$$

Glycol. Acide oxalique.

Cette formule de constitution montre que l'acide oxalique renfermant deux fois le groupe CO^2H est un acide bibasique; il donne des sels acides et des sels neutres, des éthers acides et des éthers neutres :

$$\begin{matrix} CO,OH \\ | \\ CO,OK \end{matrix} = C^2O^4\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} CO,OK \\ | \\ CO,OK \end{matrix} = C^2O^4K^2$$

Oxalate acide de potassium. Oxalate neutre de potassium.

$$\begin{matrix} CO,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OH \end{matrix} = C^2O^4\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} CO,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OC^2H^5 \end{matrix} = C^2O^4(C^2H^5)^2$$

Acide éthyloxalique. Oxalate d'éthyle.

Obtenu par Bergmann en oxydant le sucre avec l'acide azotique, l'acide oxalique fut reconnu par Scheele, identique avec l'acide qu'on retire du suc des oseilles.

L'acide oxalique existe à l'état de sels de potasse ou de chaux dans un grand nombre de plantes; il est un des produits les plus fréquents de l'oxydation des matières organiques par l'acide azotique; il dérive nettement du glycol éthylénique par substitution de 2 atomes d'oxygène à 4 atomes d'hydrogène.

On le fabrique dans les arts en oxydant le sucre par l'acide azotique. On emploie à cet effet les mélasses incristallisables provenant du raffinage du sucre. On prend pour 1 partie de sucre, 8 parties et demie d'acide azotique, et l'on fait bouillir dans un mortier à long col tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. La solution réduite au sixième par évaporation, dépose en refroidissant l'acide oxalique cristallisé. Les eaux mères étant évaporées à siccité et le résidu étant repris par une petite quantité d'eau bouillante, il se sépare de nouveaux cristaux d'acide oxalique; pour 100 parties de sucre solide, on retrouve 60 parties d'acide oxalique.

Récemment on est arrivé industriellement à convertir la sciure de bois en acide oxalique sous l'influence de la potasse en fusion. Cette transformation avait été indiquée par Gay-Lussac; dans ces dernières années seulement on a réussi à en faire un procédé pratique.

On retire l'acide oxalique du sel d'oseille en précipitant celui-ci par le sous-acétate de plomb, lavant le précipité d'oxalate de plomb et le mettant en digestion avec de l'acide sulfurique étendu. Du sulfate de plomb se sépare, et l'acide oxalique reste en solution.

Il cristallise en prismes incolores et transparents renfermant deux molécules d'eau $C^2O^4H^2 + 2H^2O$. Il s'effleu-

rit à l'air en perdant son eau de cristallisation ; il se dissout dans 15 parties d'eau à 10° et dans une très-petite quantité d'eau bouillante ; il est également soluble dans l'alcool. La solution aqueuse est très-acide : elle rougit le tournesol et décompose les carbonates avec effervescence.

Chauffé, l'acide oxalique fond à 98° dans son eau de cristallisation, qu'il perd à 100° ; à 150°, il se détruit complétement avec production d'acide formique, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Chauffé avec de la glycérine, il se dédouble nettement en acide carbonique et acide formique :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

Sur ce dédoublement est basé le procédé de préparation de l'acide formique (§ 54).

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il dégage des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2}$$

On utilise cette réaction pour l'obtention de l'oxyde de carbone. L'acide azotique concentré oxyde profondément l'acide oxalique, et le transforme entièrement en eau et acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide. carbonique.}}{2CO^2}$$

Le chlore lui enlève de l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et les autres éléments forment de l'acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2CO^2}$$

L'acide oxalique est toxique ; à la dose de 8, 11 et 20 grammes, on l'a vu amener une mort rapide; en solution concentrée, il agit comme irritant, ramollit les tissus, et les désordres qu'il provoque sont analogues à ceux qu'amène l'ingestion de l'acide sulfurique. En solution étendue, il est rapidement absorbé, et à dose égale, agit plus énergiquement qu'en solution concentrée.

Dans les cas d'empoisonnement par l'acide oxalique, alors qu'une partie du poison se trouve encore dans le tube digestif, on doit administrer aux malades de l'eau de chaux ou de la magnésie pour neutraliser l'acide.

On reconnaît l'acide oxalique, quand on a à constater sa présence dans les liquides de l'estomac, aux réactions suivantes :

1° Avec les sels de chaux, même avec la solution de sulfate calcique, il donne un précipité blanc d'oxalate de chaux, insoluble dans l'acide acétique; on doit préalablement neutraliser la solution d'acide oxalique par l'ammoniaque.

2° Chauffé à l'état de liberté ou à l'état de sel avec de l'acide sulfurique, il dégage des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

3° Neutralisé par l'ammoniaque, il précipite l'azotate d'argent; l'oxalate d'argent séché et chauffé dans un petit tube se décompose avec explosion.

L'acide oxalique pourrait être confondu avec le sel d'oseille (oxalate acide de potasse). On les distingue l'un de l'autre en évaporant la solution aqueuse au bain-marie et reprenant le résidu par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide oxalique.

Les oxalates sont neutres ou acides.

L'oxalate neutre d'ammonium $C^2O^4(AzH^4)^2+H^2O$, cristallise en prismes transparents et incolores; il est d'un fréquent usage, dans l'analyse minérale, comme réactif

des sels de chaux. A la distillation sèche, il perd deux molécules d'eau de constitution :

$$C^2O^4(AzH^4)^2 = 2H^2O + C^2O^2(AzH^2)^2$$

Oxalate d'ammoniaque. Eau. Oxamide.

L'oxamide elle-même, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, perd deux autres molécules d'eau, et se convertit en cyanogène :

$$C^2O^2(AzH^2)^2 = 2H^2O + C^2Az^2$$

Oxamide. Eau. Cyanogène.

L'*oxalate acide de potassium* $C^2O^4HK + H^2O$ *ou sel d'oseille*, est en cristaux prismatiques fortement acides, solubles dans quarante fois leur poids d'eau froide, dans six fois leur poids d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. Sa solution saturée par la potasse fournit l'oxalate neutre $C^2O^4K^2$.

L'*oxalate de chaux* $C^2O^4Ca + 5H^2O$ se dépose toutes les fois qu'on ajoute un oxalate soluble à la solution d'un sel calcique. Il est complétement insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble dans les acides azotique, phosphorique et chlorhydrique. Il existe dans un grand nombre de plantes; on le trouve dans l'urine aussi bien à l'état normal qu'à l'état pathologique. Il paraît augmenter après l'ingestion des aliments végétaux, des vins mousseux, de la levûre de bière, des carbonates alcalins ; lorsque les cristaux d'oxalate de chaux sont agglomérés, ils constituent les calculs, dits calculs mûraux. Vu au microscope, l'oxalate de chaux des sédiments urinaires se présente en petits octaèdres carrés, brillants, transparents, ayant l'apparence d'enveloppes de lettres.

Les éthers oxaliques sont acides ou neutres ; ils correspondent aux sels; il est inutile de s'y arrêter.

L'acide oxalique est le premier terme d'une série d'homologues, dont nous ne citerons que l'acide succinique.

125. **Acide succinique** $C^4H^6O^4$. — L'acide succinique, obtenu d'abord dans la distillation sèche du succin, se prépare par la fermentation du malate de chaux. Ce sel est délayé dans l'eau et additionné d'un douzième de son poids de fromage blanc. Après quelques jours, le succinate est converti en malate; on le débarrasse de son eau mère et on le décompose par l'acide sulfurique étendu : la solution séparée du sulfate de chaux est évaporée, et l'acide succinique est purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante. Il se forme aux dépens de l'acide malique par réduction de celui-ci.

L'acide succinique est en outre un produit constant de la fermentation alcoolique et de l'oxydation des huiles et des graisses par l'acide azotique.

Il existe en petite quantité dans l'urine, dans le liquide de l'hydrocèle, dans le thymus, dans la glande thyroïde.

M. Maxwell Simpson a réalisé la synthèse de l'acide succinique en traitant par la potasse le cyanure d'éthylène ou éther dicyanhydrique du glycol $C^2H^4(CAz)^2$, préparé par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure d'éthylène :

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{C^2H^4\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2KOH} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Succinate de potasse.}}{C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3}$$

Cette transformation est analogue à celle de tous les éthers cyanhydriques, sous l'influence de la potasse :

$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{CH^3,CAz} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{CH^3,CO^2K} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Elle nous dévoile la constitution de l'acide succinique, renfermant deux groupes CO^2H, unis au radical éthylène, de même que dans l'acide acétique un groupe CO^2H est uni au radical méthyle CH^3.

L'acide succinique est en grands cristaux incolores, inaltérables à l'air. Il fond à 180°; à 235°, il se dédouble en eau et en anhydride succinique qui distille :

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3}$$

Chauffé en vases clos avec du brome, il donne deux dérivés bromés, l'acide monobromosuccinique $C^4H^5BrO^4$, et l'acide bibromosuccinique $C^4H^4Br^2O^4$.

L'acide monobromé chauffé avec de l'oxyde d'argent humide se convertit en acide malique :

$$\underset{\text{Acide bromosuccinique.}}{C^4H^5BrO^4} + \underset{\text{Hydrate d'argent.}}{AgHO} = \underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^5(OH)O^4} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{AgBr}$$

L'acide bibromé dans les mêmes conditions se convertit en acide tartrique :

$$\underset{\text{Acide bibromosuccinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Hydrate d'argent.}}{2AgOH} = \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^4(OH)^2O^4} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr}$$

Ces deux synthèses remarquables montrent que l'acide malique est un acide oxysuccinique, et l'acide tartrique un acide dioxysuccinique (Kékulé).

Réciproquement, les acides malique et tartrique sous l'influence de l'acide iodhydrique sont réduits et transformés en acide succinique.

L'acide succinique traité par le perchlorure de phosphore fournit le chlorure de succinyle $C^4H^4O^2,Cl^2$, que les alcools décomposent avec production d'éthers suc-

ciniques neutres, et que l'eau convertit en acide succinique ou dihydrate de succinyle :

$$C^4H^4O^2,Cl^2 + 2H^2O = C^4H^4O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2HCl$$

Chlorure de succinique. — Eau. — Acide succinique. — Acide chlorhydrique.

Dans l'acide succinique et ses dérivés existe donc un radical acide (succinyle) diatomique $C^4H^4O^2$, de même que dans l'acide acétique, dans le chlorure d'acétyle, fonctionne un radical acide monoatomique C^2H^3O, acétyle.

L'acide succinique bibasique et biatomique donne comme l'acide oxalique des éthers et des sels acides, des éthers et des sels neutres.

Parmi les succinates, on a employé le succinate d'ammoniaque impur, qui se trouve décrit dans les anciennes pharmacopées sous le nom d'esprit volatil de corne de cerf succiné. On se le procurait en saturant par l'acide succinique provenant de la distillation sèche du succin, les produits de la distillation sèche de la corne de cerf, consistant essentiellement en sesquicarbonate d'ammoniaque, mêlé de matières empyreumatiques.

126. **Amides des acides bibasiques.** — L'introduction d'un radical acide diatomique dans deux molécules d'ammoniaque, fournit des amides qu'on peut également représenter comme dérivant du sel neutre ammoniacal par perte de deux molécules d'eau ; telles sont l'oxamide, la succinamide :

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}OAzH^4\\OAzH^4\end{matrix}\right. = 2H^2O + C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Oxalate d'ammonium. — Eau. — Oxamide.

L'*oxamide* est comparable à l'urée ou carbamide

$CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$. Elle est formée par un groupe C^2O^2, l'*oxalyle,* qui tient la place de deux atomes d'hydrogène des deux molécules d'ammoniaque. Comme les amides des acides monobasiques, ces amides se forment également par l'action des éthers sur l'ammoniaque :

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2AzH^3 = C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + 2C^2H^6O$$

Oxalate d'éthyle. Ammoniaque. Oxamide. Alcool.

L'oxamide est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Distillée avec l'anhydride phosphorique, elle perd de l'eau, et du cyanogène C^2Az^2 se dégage.

Chauffée avec de l'oxyde de mercure, elle s'oxyde et se convertit en urée :

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + O = CO^2 + CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Oxamide. Oxygène. Acide carbonique. Urée.

Il existe aussi des amides acides, fonction mixte ; elles dérivent d'un sel acide d'ammonium par perte d'une molécule d'eau :

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}OAzH^4\\OH\end{matrix}\right. = H^2O + C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\end{matrix}\right.$$

Oxalate acide d'ammonium. Eau. Acide oxamique.

et des imides représentant un sel acide d'ammonium qui a perdu deux molécules d'eau :

$$C^4H^4O^2\left\{\begin{matrix}OAzH^4\\OH\end{matrix}\right. = 2H^2O + C^4H^4O^2,AzH$$

Succinate acide d'ammonium. Eau. Succinimide.

Les imides sont des dérivés ammoniacaux résultant du remplacement de deux atomes d'hydrogène d'une seule molécule d'ammoniaque par un radical acide diatomique; ainsi, l'acide cyanique est également une imide, l'imide carbonique, carbonylimide ou carbimide CO,AzH (§ 104).

CHAPITRE XI

ALCOOL TRIATOMIQUE. — GLYCÉRINE

Glycérine. — Éthers de la glycérine. — Corps gras. — Nitroglycérine. — Appendice : Série allylique, essence d'ail, essence de moutarde.

127. **Glycérine.** — Les alcools monoatomiques renferment une fois le groupe OH; les glycols qui le renferment deux fois sont des alcools diatomiques; les alcools dans lesquels ce groupe existe trois fois donnent trois séries d'éthers, ils sont triatomiques. Telle est la glycérine, produit de dédoublement des corps gras, et qui à l'état d'éthers est si répandue dans la nature vivante. La glycérine $C^3H^8O^3 = C^3H^5(OH)^3$ dérive d'un hydrocarbure saturé, l'hydrure de propyle C^3H^8 par substitution de trois groupes OH à trois atomes d'hydrogène, et ce remplacement successif fournit la série suivante :

$$C^3H^8$$

Hydrure de propyle.

$$C^3H^8O = C^3H^7,OH$$

Alcool propylique.

$$C^3H^8O^2 = C^3H^6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Propylglycol.

$$C^3H^8O^3 = C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Glycérine.

Il est permis d'admettre dans la glycérine un groupement, un radical triatomique C^3H^5, *glycéryle* non iso-

lable comme tous les groupes d'atomicité impaire.

La glycérine fut découverte par Scheele dans la préparation de l'emplâtre simple (action de l'oxyde de plomb sur les matières grasses); il l'appela *principe doux des huiles.* Les travaux de M. Chevreul montrèrent qu'elle est le produit constant du dédoublement des corps gras par les alcalis, et M. Berthelot en réalisant la synthèse des éthers de la glycérine, fit voir que la glycérine est un alcool triatomique.

Tous les corps gras sont des éthers de la glycérine; ils dérivent de l'union d'une molécule de glycérine et de trois molécules d'acides monobasiques, avec élimination de trois molécules d'eau :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Acide valérique.}}{3C^5H^9O^2,H} = \underset{\text{Trivalérine.}}{C^3H^5(C^5H^9O^2)^3} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Inversement les corps gras se dédoublent en acides gras et en glycérine, en s'assimilant les éléments de trois molécules d'eau. Ce phénomène de dédoublement qui s'opère sous l'influence des alcalis ou de la vapeur d'eau surchauffée, a reçu le nom de saponification, car il se produit dans la préparation des savons, qui sont des combinaisons d'acides margarique, palmitique, stéarique avec des alcalis ou des oxydes métalliques.

La préparation de l'emplâtre simple fournit de la glycérine; l'emplâtre simple n'est autre qu'un savon de plomb. On fait bouillir de l'huile d'olives et de l'axonge avec de l'eau et de la litharge; quand la masse a pris un aspect blanc uniforme, elle constitue le savon de plomb ou emplâtre simple, et l'eau qui le surnage renferme de la glycérine en solution. On décante cette eau, on y dirige un courant de gaz sulfhydrique pour précipiter un peu de plomb dissous, puis on

évapore la liqueur au bain-marie ; la glycérine reste sous forme d'un liquide incolore et sirupeux.

La glycérine s'obtient en grand, comme produit accessoire, dans la fabrication du savon et des bougies stéariques.

Les savons, avons-nous dit, sont des mélanges de sels de potasse ou de soude des acides gras, stéarique, margarique, oléique, palmitique, etc. On les prépare par l'ébullition avec la soude ou la potasse des huiles d'olives de qualité inférieure, des huiles de sésame et d'arachide, qui sont toutes des mélanges d'éthers de la glycérine. Après l'ébullition, on additionne les liqueurs de sel marin ; les savons étant insolubles dans les eaux chargées d'un excès d'alcali et de chlorure de sodium, se rendent à la surface du bain, le liquide aqueux que l'on soutire renferme la glycérine en solution (1).

Dans la fabrication des bougies, on a en vue le dédoublement des corps gras, de manière à mettre en liberté les acides gras solides, car les bougies dites stéariques sont des mélanges d'acide stéarique, palmitique et margarique. A cet effet, on saponifie les corps gras avec de l'eau et de la chaux. Il se forme un savon calcaire que l'on recueille, et que l'on décompose par l'acide sulfurique en sulfate de chaux et en acides gras. La masse est fortement exprimée à froid pour en expulser l'acide oléique, qui est liquide à la température ordinaire, et ne peut servir à la fabrication des bougies ; puis la masse étant débarrassée d'acide oléique, est exprimée entre des plaques de métal chauf-

(1) Les savons durs sont à base de soude, les savons mous à base de potasse ; comme la soude brute est toujours mélangée d'un peu d'oxyde de fer, il se produit des petites quantités de savons de fer colorés, qui donnent au savon de Marseille son aspect marbré.

fées ; les acides gras solides fondent et se séparent ainsi du sulfate de chaux. Ce sont ces acides gras que l'on transforme en bougies.

Les eaux mères de la saponification calcaire sont très-riches en glycérine, qu'elles abandonnent par la concentration à une douce chaleur.

Pour purifier la glycérine, le meilleur procédé consiste à la distiller dans un alambic où l'on fait arriver un courant de vapeur surchauffée, et que l'on maintient à 300° environ. Dans ces conditions, la glycérine seule est entraînée dans le récipient par la vapeur d'eau, et il n'y a plus qu'à évaporer les solutions au bain-marie pour avoir de la glycérine parfaitement pure. La glycérine ainsi purifiée est la seule qu'on doive employer en thérapeutique.

En traitant les corps gras par la vapeur d'eau surchauffée, on peut aussi opérer leur saponification sans l'intervention des alcalis. Ils se dédoublent en s'assimilant les éléments de l'eau, et dans le récipient on trouve deux couches, l'une supérieure formée par les acides gras, l'autre inférieure constituée par une solution aqueuse de glycérine.

La glycérine est un des termes constants de la fermentation alcoolique ; il en existe de 4 à 7 grammes par litre de vin.

La glycérine pure, concentrée dans le vide, est un liquide sirupeux, d'une saveur sucrée, inodore, incolore ou légèrement jaunâtre. Exposée à l'air, elle en attire l'humidité. Sa densité est de 1,260 à 15° ; cette densité diminue par l'addition de l'eau.

La glycérine est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme. Ses propriétés dissolvantes sont intermédiaires entre celles de l'alcool et de l'eau ; elle dissout en toutes

proportions la potasse, la soude, les sels déliquescents, les sulfates de potasse, de soude, de cuivre, l'azotate d'argent, le carbonate de soude, etc.

Elle distille dans le vide sans altération ; sous la pression ordinaire, une partie distille entre 275°-280°, et vers la fin de l'opération, la glycérine se décompose en donnant des gaz combustibles, des produits empyreumatiques, et un corps irritant les yeux, l'*acroléine* C^3H^4O (§ 131).

Les oxydants ménagés lui enlèvent 2 atomes d'hydrogène, qui sont remplacés par un atome d'oxygène :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Acide glycérique.}}{C^3H^6O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Dissoute dans l'eau, et additionnée de levûre de bière, la glycérine subit une fermentation spéciale, qui fournit au bout de plusieurs mois de l'acide propionique : additionnée du tissu des testicules de l'homme ou des animaux, elle fermente en se transformant partiellement en glucose $C^6H^{12}O^6$ (Berthelot).

Chauffée avec de l'acide oxalique, elle n'est pas altérée, mais, sous son influence, l'acide oxalique se dédouble en acide formique et acide carbonique (§ 53).

L'action des acides donne naissance aux éthers de la glycérine ou glycérides: étant un alcool triatomique, elle fournit trois séries d'éthers :

1° Une molécule de glycérine, plus une molécule d'acide monoatomique, égale une molécule d'eau, plus un glycéride primaire:

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O^2H} = \underset{\text{Monoacétine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\(OH)^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

2° Une molécule de glycérine, plus deux molécules

d'acide, égale deux molécules d'eau, plus un glycéride secondaire :

$$C^3H^5(OH)^3 + 2C^2H^3O^2H = C^3H^5\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2\\ OH\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Glycérine. Acide acétique. Diacétine. Eau.

3° Une molécule de glycérine, plus trois molécules d'acide, égale trois molécules d'eau, plus un glycéride tertiaire :

$$C^3H^5(OH)^3 + 3C^2H^3O^2H = C^3H^5(C^2H^3O^2)^3 + 3H^2O$$

Glycérine. Acide acétique. Triacétine. Eau.

On peut aussi représenter les glycérides comme provenant de la substitution de radicaux acides à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène de la glycérine :

$$C^3H^5(OH)^3 \qquad C^3H^5\left\{\begin{matrix}O(C^2H^3O)\\ O(C^2H^3O)\\ O(C^2H^3O)\end{matrix}\right. = C^3H^5(C^2H^3O^2)^3$$

Glycérine. Triacétine.

Le mode d'obtention des glycérides est général. Il consiste à faire réagir les acides sur la glycérine, soit à la température ordinaire, soit en vases clos à des températures plus ou moins élevées. Il se forme des glycérides primaires, secondaires ou tertiaires, suivant la température, la durée de la réaction et les proportions réciproques d'acide et de glycérine. M. Berthelot a ainsi reconstitué les glycérides fournis par la nature ou corps gras qui sont tous des glycérides tertiaires.

128. Corps gras. — Les corps gras naturels sont des mélanges de glycérides tertiaires en proportions variables, surtout de tristéarine, tripalmitine, trimargarine et trioléine; aussi présentent-ils un ensemble de propriétés qui leur sont communes : telles sont l'insolubilité dans l'eau, la fusibilité, l'aspect, le manque de saveur, les taches qu'ils laissent sur le papier. Comme

tous les corps gras subissent le même dédoublement en glycérine et en acides gras, il est inutile de faire l'histoire de chacun des glycérides tertiaires qui les constituent ; ces glycérides ne diffèrent entre eux que par leur point de fusion et la nature de l'acide qu'ils mettent en liberté dans la saponification.

Les graisses d'origine animale renferment de la palmitine, de la stéarine, de la margarine, et un peu d'oléine. Le beurre de vache est un mélange très-complexe ; outre les glycérides précédents, on y trouve de la tributyrine et de la tricapryline : ces derniers glycérides se dédoublent facilement au contact de l'eau et de l'air, en mettant en liberté de l'acide butyrique et de l'acide caprylique, qui communiquent au beurre rance leur odeur et leur goût désagréables.

Les huiles sont des corps gras liquides à la température moyenne de nos climats ; l'oléine y prédomine. Quelques-unes renferment des glycérides qui leur sont spéciaux ; telles sont : l'huile de ricin, qui à la saponification fournit de l'acide ricinolique $C^{18}H^{34}O^{2}$; l'huile d'arachides, qui fournit les acides bénique et arachique ; l'huile de palme, dans laquelle prédomine la tripalmitine ; le beurre de muscade, principalement formé de trimyristine ; l'huile de dauphin, où se rencontre la phocénine ou trivalérine.

La tristéarine et la trioléine sont les plus répandus des glycérides tertiaires : la tristéarine existe en quantité considérable dans le suif de bœuf et de mouton ; elle est cristallisée et fond à 61-62°. La trioléine, liquide à la température ordinaire, est le principe dominant des huiles.

Parmi les huiles grasses, les unes rancissent au contact de l'air, mais ne se solidifient pas ; telles sont les huiles d'olives, d'amandes, de colza ; d'autres, au contraire, absorbent de l'oxygène, s'épaississent et se con-

vertissent en masses transparentes; ce sont les huiles siccatives employées dans la peinture et dans la fabrication des vernis (huiles de lin, de noix, de ricin, de chènevis, d'œillette).

Tous les éthers précédents dérivent d'acides organiques. Les éthers de la glycérine, appartenant aux acides minéraux, se forment en vertu d'équations analogues : Une, deux ou trois molécules d'un acide monoatomique s'unissent à une molécule de glycérine en éliminant 1, 2 ou 3 molécules d'eau ; ainsi se forment la mono-, la di-, la trichlorhydrine, etc.

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\(OH)^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Il existe en outre une grande quantité d'éthers mixtes de la glycérine, renfermant les radicaux de deux ou trois acides monoatomiques,

$$\underset{\text{Acétochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^3O\\OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Butyracétochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^3O\\OC^4H^7O\end{matrix}\right.}$$

et des éthers se rattachant aux acides polyatomiques, éthers neutres ou acides, comme l'acide phosphoglycérique $C^3H^9PhO^6$, produit par l'union d'une molécule d'acide phosphorique PhO^4H^3, et d'une molécule de glycérine $C^3H^8O^3$, avec élimination d'une molécule d'eau. L'acide phosphoglycérique se rencontre dans le cerveau, dans le jaune d'œuf à l'état de phosphoglycérate de choline, constituant en grande partie la lécithine ou protagon (§ 94).

De tous ces éthers nous n'avons à étudier que la glycérine triazotique ou nitroglycérine.

129. NITROGLYCÉRINE $C^3H^5Az^3O^9 = C^3H^5O^3(AzO^2)^3$. — La nitroglycérine ou éther triazotique de la glycérine, a été découverte par Sobrero ; on la prépare en ajoutant à un mélange bien refroidi de deux volumes d'acide sulfurique à 66° et de 1 volume d'acide azotique à 50°, le sixième de son volume de glycérine sirupeuse : celle-ci se dissout entièrement, et si l'on verse la solution dans 15 à 20 fois son volume d'eau froide, la nitroglycérine se sépare immédiatement, et gagne le fond du vase. On décante l'eau et on lave la nitroglycérine jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Acide azotique.}}{3AzO^3H} = \underset{\text{Nitroglycérine.}}{C^3H^5O^3(AzO^2)^3} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

La nitroglycérine est une huile incolore, jaunâtre, plus dense que l'eau. Elle est très-toxique, ses vapeurs donnent de violentes migraines; il suffit, paraît-il, de 3 ou 4 centigrammes de nitroglycérine introduits dans l'estomac d'un cochon de lait pour le tuer. Insoluble dans l'eau, elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée, elle se décompose avec explosion ; elle détone violemment par le choc, et une seule goutte frappée sur une enclume avec un marteau, se détruit avec un bruit comparable à celui d'un coup de fusil. Lorsqu'elle est insuffisamment lavée, et qu'elle renferme encore de l'acide azotique ou des vapeurs nitreuses, elle détone spontanément. Malgré les dangers de sa préparation et de son maniement, et les épouvantables accidents qui ont signalé les premiers temps de son emploi, on est parvenu à la préparer industriellement et à l'exploiter. Elle sert comme poudre de mine et poudre de guerre; on l'a rendue moins dangereuse à manier et plus facile à conserver en la mélangeant avec des poudres inertes, telles que la silice, l'alumine;

ces mélanges pulvérulents constituent les corps désignés sous le nom de *dynamite.*

130. La glycérine n'a encore que des emplois limités ; outre l'usage qu'on en fait pour l'obtention de la nitroglycérine, elle sert à maintenir à l'état humide certaines substances dont on veut prévenir la dessiccation comme l'argile à modeler, les cuirs non tannés, les colles, les ciments, les mortiers, etc.

En médecine, on use de la glycérine comme calmante et siccative dans le pansement des plaies, des excoriations, des dartres. Mélangée avec de l'amidon, elle donne une masse incolore, qui remplace le cérat dans la plupart de ses applications, et à laquelle on peut incorporer tous les principes médicamenteux qui s'administrent sous forme de pommades. Ces *glycérés* ou *glycérolés* ont sur les pommades et le cérat l'avantage de ne pas tacher le linge.

On ne connaît qu'un homologue de la glycérine, l'amylglycérine $C^5H^{12}O^3$.

APPENDICE.

131. **Série allylique.** — Lorsque la glycérine est distillée avec de l'iodure de phosphore, il passe à la distillation un liquide incolore, plus dense que l'eau, et qui présente la composition C^3H^5I du propylène iodé. Ce composé qui bout à 101° se comporte comme un véritable éther iodhydrique ou iodure de radical alcoolique : c'est l'iodure d'allyle. Avec l'oxalate d'argent, il donne de l'oxalate d'allyle, que l'ammoniaque décompose en oxamide et hydrate d'allyle ou alcool allylique $C^3H^6O = C^3H^5,OH$.

Dans ces divers corps le groupe C^3H^5, triatomique dans la glycérine, fonctionne comme groupe monoato-

ue; aussi les composés allyliques ne sont pas sa-
és.

e bromure d'allyle C^3H^5Br fixe, par exemple, 2 ato-
s de brome en donnant le tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$, est identique avec le tribromure de glycéryle ou er tribromhydrique de la glycérine. On arrive effec-
ment, en chauffant ce tribromure avec l'acétate d'ar-
it, à le transformer en éther triacétique de la glycé-
e ou triacétine $C^3H^5(C^2H^3O^2)^3$, qui par les alcalis se
onifie en acétate et en glycérine (Wurtz).

L'alcool allylique est un alcool monoatomique non
uré qui représente de l'alcool propylique, moins
ux atomes d'hydrogène :

C^3H^5,OH	C^3H^7,OH
Alcool allylique.	Alcool propylique.

A l'alcool allylique, liquide incolore, d'une odeur
d'une saveur brûlantes, se rattachent :

1° Une aldéhyde, l'acroléine C^3H^4O, liquide incolore,
ouillant à 52°, dont la vapeur irrite violemment les
eux et les organes respiratoires ; c'est elle qui se pro-
uit toutes les fois qu'on chauffe fortement la glycé-
ne et les corps gras ; elle diffère de la glycérine par
perte de deux molécules d'eau :

$$C^3H^8O^3 = 2H^2O + C^3H^4O$$

Glycérine. Eau. Acroléine.

2° Un acide, l'acide acrylique $C^3H^4O^2$;

3° Des éthers.

On ne connaît pas encore les homologues de l'alcool
llylique, mais il existe plusieurs acides homologues
le l'acide acrylique.

Les éthers de l'alcool allylique sont assez nombreux ;
contentons-nous d'en indiquer quelques-uns qu'on

trouve dans la nature. L'*oxyde d'allyle* $C^6H^{10}O = (C^3H^5)^2O$ est un liquide incolore, d'une odeur alliacée; il est contenu en petite quantité dans l'essence d'ail brute; il bout entre 85° et 87°.

Le *sulfure d'allyle* $(C^3H^5)^2S$ est une huile d'une odeur fétide bouillant à 140°, et qui constitue la plus grande partie de l'essence d'ail et de l'essence de quelques crucifères. On l'obtient par l'action de l'iodure d'allyle sur le sulfure de potassium:

$$\underset{\text{Iodure d'allyle.}}{2(C^3H^5I)} + \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{SK^2} = \underset{\text{Sulfure d'allyle.}}{(C^3H^5)^2S} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{2KI}$$

Le *sulfocyanate d'allyle* $C^3H^5,CSAz$ s'obtient avec le sulfocyanate de potassium et l'iodure d'allyle. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur très-piquante, et qui, en contact avec la peau, amène la vésication. Il bout à 148°.

Le sulfocyanate d'allyle est identique avec l'huile essentielle de la graine de moutarde noire; cette essence n'y préexiste pas, mais prend naissance par l'action de l'eau et d'un ferment spécial, la myrosine, sur une combinaison complexe, le myronate de potasse. Le dédoublement du myronate de potasse a lieu à la température ordinaire; et ce n'est que lorsque la farine de moutarde a été en contact avec l'eau pendant vingt-quatre heures que l'on procède à la distillation pour recueillir le sulfocyanate d'allyle. L'eau bouillante et les acides empêchent l'action de la myrosine, et comme le sulfocyanate d'allyle est le principe actif des sinapismes, il est essentiel de ne pas délayer la farine de moutarde, comme on le fait souvent, dans l'eau bouillante ou dans le vinaigre.

CHAPITRE XII

ACIDES POLYBASIQUES

Acide malique. — Acide tartrique (Tartrates, Émétiques, etc.). — Acide citrique.

132. La série des alcools tétratomiques ne comprend qu'un terme, l'érythrite $C^4H^{10}O^3$, et l'on ne connaît pas encore d'alcools pentatomiques : la glycérine n'a qu'un homologue, l'amylglycérine $C^5H^{12}O^3$, mais il est quelques acides se rattachant à des alcools tri, tétra, ou pentatomiques inconnus, et qui sont très-répandus dans la nature. Ce sont : l'acide malique, triatomique $C^4H^6O^5$, l'acide tartrique, tétratomique $C^4H^6O^6$, et l'acide citrique, pentatomique $C^6H^8O^7$.

133. Acide malique $C^4H^6O^5$. — L'acide malique correspond à une butylglycérine inconnue; il est triatomique et bibasique, il donne trois séries d'éthers et deux séries de sels (1).

On le rencontre dans une foule de végétaux où il est accompagné par l'acide tartrique et l'acide citrique : dans les fraises, les cerises, les framboises, les pommes, les baies de sorbier. On le retire ordinairement de ces dernières, en les cueillant avant leur maturité, les exprimant fortement, faisant bouillir le suc pour coaguler l'albumine, et après l'avoir filtré, le saturant à l'ébul-

(1) De même que l'acide glycollique, qui est biatomique et monobasique, fournit deux séries d'éthers et ne donne qu'une série de sels.

lition avec une quantité suffisante de chaux pour neutraliser la liqueur. Le malate de chaux se dépose sous forme d'une poudre grenue insoluble, qu'on transforme en malate acide de chaux soluble dans l'eau, en dissolvant le malate neutre dans une solution bouillante de 10 parties d'eau et de 1 partie d'acide azotique. La solution aqueuse de malate acide de chaux est précipitée par le sous-acétate de plomb ; le malate de plomb insoluble est lavé, délayé dans l'eau, et traité par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de sulfure de plomb. La liqueur filtrée et évaporée au bain-marie donne des cristaux d'acide malique.

La synthèse de l'acide malique a été opérée au moyen de l'acide succinique; on transforme cet acide en dérivé monobromé, et l'on soumet celui-ci à l'action de l'hydrate d'argent.

L'acide bromosuccinique étant :

$$C^4H^5BrO^4 = C^2H^3Br\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

L'acide malique est un acide oxysuccinique, ainsi constitué :

$$C^4H^6O^5 = C^2H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$$

Cette formule montre qu'il est tout à la fois bibasique et triatomique; il donne naissance à deux séries de sels et à trois séries d'éthers et de dérivés amidés.

L'acide malique se présente en petites aiguilles groupées en mamelons et déliquescentes. Il fond à 100° ; à 130°, il commence à se déshydrater, et à 175-180°, il perd une molécule d'eau et se convertit en deux acides isomères $C^4H^4O^4$, l'un qui passe à la distillation,

l'*acide maléique*, l'autre qui reste dans la cornue, l'*acide fumarique.*

L'acide malique naturel, en solution aqueuse, agit sur la lumière polarisée; il dévie à gauche le plan de polarisation.

L'acide malique ne trouble ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte; l'acide sulfurique le décompose à chaud en dégageant de l'oxyde de carbone.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il subit une réduction et passe à l'état d'acide succinique; la même réduction a lieu par la fermentation du malate de chaux (§ 126).

Les sels et les éthers de l'acide malique ne nous arrêteront pas; ses dérivés amidés sont au nombre de trois; l'un deux, l'*asparagine*, existe dans la nature.

L'*asparagine* $C^4H^4O^3(AzH^2)^2$ se trouve dans le suc d'asperges, les racines de réglisse, de guimauve, de grande consoude, et surtout dans les tiges étiolées de Légumineuses qui se sont développées dans l'obscurité. L'asparagine est en gros prismes rhomboïdaux droits; comme le glycocolle, elle se combine aux alcalis et aux acides. La solution aqueuse d'asparagine, traitée par l'acide azoteux, dégage de l'azote et se transforme en acide malique.

Les acides pyrogénés de l'acide malique, l'*acide fumarique* et l'*acide maléique* $C^4H^4O^4$ renferment deux atomes d'hydrogène de moins que l'acide succinique $C^4H^6O^4$. Ils sont biatomiques et bibasiques; soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils en fixent 2 atomes et se convertissent en acide succinique. Ils fixent également 2 atomes de brome, en fournissant 2 acides bibromosucciniques isomères $C^4H^4Br^2O^4$.

134. **Acide tartrique** $C^4H^6O^6$. — Il existe diverses modifications de l'acide tartrique, caractérisées par

l'action qu'elles exercent sur la lumière polarisée.

L'acide tartrique ordinaire qu'on trouve dans les vins à l'état de crème de tartre ou tartrate acide de potasse, et libre dans un grand nombre de végétaux, dévie à droite le plan de polarisation; c'est l'acide tartrique droit.

L'acide paratartrique, appelé aussi acide racémique, et qui se trouve dans la crème de tartre des vins de divers pays, n'a aucune action sur la lumière polarisée. On a reconnu qu'il est une combinaison d'égales parties de deux acides tartriques, l'un déviant à droite la lumière polarisée, l'autre la déviant à gauche. Divers procédés permettent de séparer l'acide tartrique en ses deux acides constituants; ainsi, quand on combine l'acide paratartrique avec la cinchonine, et que l'on concentre la solution, il se dépose du tartrate gauche de cinchonine, tandis que le sel à acide tartrique dextrogyre reste en solution. Réciproquement un mélange d'acides tartriques dextrogyre et lévogyre donne de l'acide paratartrique. Ce dernier peut être préparé artificiellement par la transformation de l'acide dextrogyre, en chauffant le tartrate de cinchonine pendant cinq heures à 170°, épuisant la masse par l'eau bouillante, et précipitant la solution par le chlorure de calcium; le précipité est du paratartrate de chaux (Pasteur).

L'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche ne diffèrent que par l'hémiédrie de leurs cristaux, et leur action sur la lumière polarisée; les angles des cristaux, l'aspect physique, la solubilité, la densité, les propriétés chimiques sont identiques : seulement la forme cristalline de l'un est symétrique de la forme cristalline de l'autre, les cristaux ne sont pas superposables.

L'acide paratartrique (combinaison des acides tartriques droit et gauche) en diffère par la forme cris-

talline ; de plus il est efflorescent, tandis que les acides tartriques ne le sont pas, et renferment 2 molécules d'eau qu'ils perdent à 100°.

L'acide tartrique a été obtenu synthétiquement, dans l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide bibromosuccinique :

$$C^4H^4Br^2O^4 + 2AgOH = C^4H^4(OH)^2O^4 + 2AgBr$$

Acide bibromo-succinique.	Hydrate d'argent.	Acide tartrique.	Bromure d'argent.

Ainsi préparé, il a les propriétés de l'acide tartrique ordinaire, mais n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, et ne se dédouble pas, comme le fait l'acide paratartrique.

Les propriétés chimiques des acides tartriques droit et gauche sont identiques.

L'acide tartrique ordinaire ou acide dextroracémique $C^4H^6O^6 + 2H^2O$ a été isolé par Scheele en 1770.

Il se dépose dans les vins des croûtes épaisses et dures, qui portent le nom de tartre brut, et recristallisées, le nom de crème de tartre ; la crème de tartre est du tartrate acide de potasse.

On en retire l'acide tartrique de la manière suivante : on traite par la craie les solutions bouillantes de crème de tartre ; il se forme du tartrate de chaux insoluble et du tartrate neutre de potasse soluble dans l'eau. La liqueur étant filtrée, à la solution de tartrate neutre de potasse on ajoute du chlorure de calcium, qui précipite tout l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux. Les deux précipités de tartrate de chaux étant réunis, on les soumet à l'action de l'acide sulfurique dilué employé en quantité juste nécessaire pour neutraliser toute la chaux, qui passe à l'état de sulfate de chaux insoluble, tandis que l'acide tartrique reste en solution.

On filtre, et on évapore la solution d'acide tartrique à consistance sirupeuse. Au bout de quelques jours, abandonnée dans un endroit chaud, elle fournit des cristaux d'acide tartrique.

L'acide tartrique cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques, inaltérables à l'air, solubles dans moitié de leur poids d'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther pur. Les cristaux de l'acide tartrique fondent entre 170 et 180°; par l'application d'une plus forte chaleur, ils se détruisent. Les produits pyrogénés de la distillation de l'acide tartrique sont l'acide pyruvique ou pyroracémique $C^3H^4O^3$, liquide, et l'acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$, cristallisable, homologue de l'acide succinique:

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3}$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2(C^4H^6O^6)} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

La solution d'acide tartrique précipite l'eau de chaux, l'eau de baryte et l'eau de strontiane, les précipités se dissolvent dans un excès d'acide. Dans les solutions concentrées de potasse, elle donne un précipité cristallin de crème de tartre (tartrate acide de potasse). Elle précipite également l'acétate de plomb, mais elle ne trouble les chlorures de baryum, de calcium et de strontium que lorsqu'elle est saturée par l'ammoniaque.

Chauffé doucement avec l'acide sulfurique, l'acide tartrique dégage de l'acide sulfureux et de l'oxyde de carbone; à la fin de l'opération seulement, il se produit de l'acide carbonique.

Avec les oxydants, comme le minium, l'oxyde puce

de plomb, le bichromate de potasse, il se détruit avec formation d'acide carbonique et d'acide formique ; à l'ébullition, il réduit l'azotate d'argent, le chlorure d'or, le bichlorure de platine.

Fondu avec de la potasse, il se convertit en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse.

Chauffé avec l'acide iodhydrique, il se réduit et passe à l'état d'acide succinique, réaction inverse de celle qui lui a donné naissance avec l'acide bibromosuccinique et l'hydrate d'argent :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{4HI} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{I^4}$$

La synthèse de l'acide tartrique par l'acide succinique nous dévoile sa constitution :

$$\underset{\text{Acide bibromo-succinique.}}{C^2H^2Br^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrate d'argent.}}{2AgOH} = \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^2H^2\left\{\begin{matrix}(CO^2H)^2\\(OH)^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr}$$

D'après cette formule, il est tétratomique et bibasique, et en effet, on connaît quatre séries d'éthers de l'acide tartrique et deux séries de sels. Les éthers n'ont aucun intérêt pratique; il n'en est pas de même des sels ou tartrates métalliques.

135. Tartrates. — De l'acide tartrique dibasique dérivent des sels acides et des sels neutres :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Tartrate acide de sodium.}}{C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Tartrate neutre de sodium.}}{C^4H^4O^6Na^2}$$

Le *tartrate acide de potassium ou crême de tartre*, $C^4H^4O^6HK$, se dépose à l'état impur dans les tonneaux

où l'on conserve le vin; on le purifie par cristallisation. Il est en prismes droits rhomboïdaux, durs, craquant sous la dent et d'une saveur très-acide. Il est peu soluble dans l'eau froide, car il en exige 240 parties à 12°, et à l'ébullition 15 parties seulement: il est insoluble dans l'alcool. Sa solution saturée par les alcalis donne des tartrates neutres. Le *tartrate neutre de potasse* $C^4H^4O^6K^2$ s'obtient en neutralisant par le carbonate de potasse une solution saturée et bouillante de crème de tartre; il est fort soluble dans l'eau.

La crème de tartre est usitée en médecine comme purgatif léger, à la dose de 15 à 30 grammes.

Le *tartrate double de potasse et de soude* ou *sel de Seignette* renferme 4 molécules d'eau de cristallisation, $C^4H^4O^6KNa + 4H^2O$. Lorsqu'on sature par le carbonate de soude une solution bouillante de crème de tartre, la liqueur filtrée dépose par le refroidissement de magnifiques cristaux de tartrate sodico-potassique. Ce sel, qui a joui d'une grande vogue, est purgatif à la dose de 30 à 40 grammes.

Le *tartrate neutre de soude* $C^4H^4O^6Na^2 + 4H^2O$, usité aussi comme purgatif, est en cristaux limpides, solubles dans 5 parties d'eau, doués d'une faible saveur. On le prépare en saturant l'acide tartrique par le carbonate de soude.

136. ÉMÉTIQUES. — Les émétiques sont des tartrates d'une constitution spéciale; ils représentent des tartrates neutres dans lesquels un atome d'hydrogène est remplacé non par un métal monoatomique, mais par groupement fonctionnant comme monoatomique, et composé d'un métal ou d'un métalloïde uni à l'oxygène. Ainsi, par l'ébullition de l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 avec la crème de tartre on obtient l'émétique d'antimoine ou émétique ordinaire :

$$2\left(C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.\right) + Sb^2O^3 = 2\left(C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\SbO\end{matrix}\right.\right) + 2H^2O$$

Tartrate acide de potasse. — Oxyde d'antimoine. — Émétique. — Eau.

Dans lequel le groupe SbO (antimonyle) remplace un atome d'hydrogène ; l'émétique ordinaire est un tartrate double d'antimonyle et de potasse.

On a de même avec l'oxyde ferrique et suivant une équation toute semblable, le tartrate ferrico-potassique, et avec l'acide borique le tartrate borico-potassique :

$$2\left(C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.\right) + Fe^2O^3 = 2\left(C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\FeO\end{matrix}\right.\right) + 2H^2O$$

Tartrate acide de potasse. — Oxyde ferrique. — Tartrate ferrico-potassique. — Eau.

$$2\left(C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.\right) + Bo^2O^3 = 2\left(C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\BoO\end{matrix}\right.\right) + 2H^2O$$

Tartrate acide de potasse. — Acide borique. — Tartrate borico-potassique. — Eau.

Les émétiques chauffés à 200° perdent une molécule d'eau :

$$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\SbO\end{matrix}\right. = H^2O + C^4H^2O^6KSb$$

Émétique. — Eau. — Émétique à 200°.

Dans ces émétiques chauffés à 200°, l'oxygène du groupe SbO a entraîné les 2 atomes d'hydrogène que l'émétique avait en dehors du radical, et l'antimoine triatomique remplace 3 atomes d'hydrogène:

$$C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2(SbO)\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\\left.\begin{matrix}CO^2\\O\\O\end{matrix}\right\}Sb\end{matrix}\right.$$

Acide tartrique. — Émétique. — Émétique à 200°.

Le *tartrate antimonico-potassique*, *émétique d'antimoine*, ou simplement *émétique* $C^4H^4O^6K(SbO) + H^2O$, appelé aussi tartre stibié, est connu depuis plus de

deux siècles. On le prépare en faisant bouillir pendant une demi-heure un mélange de 3 parties d'oxyde d'antimoine et de 4 parties de crème de tartre délayées dans l'eau, en renouvelant celle-ci à mesure qu'elle s'évapore. Quand l'oxyde d'antimoine est dissous, on filtre le liquide bouillant; l'émétique se dépose en cristaux par le refroidissement.

Il est en octaèdres rhomboïdaux renfermant une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd par l'exposition à l'air, en même temps que les cristaux deviennent opaques. Sa saveur est métallique et désagréable. Il se dissout dans 14 parties 1/2 d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante, il est insoluble dans l'alcool.

La potasse caustique donne dans les solutions d'émétique un précipité blanc d'oxyde d'antimoine, qui se redissout dans un excès de potasse: avec l'ammoniaque, le précipité n'a lieu que dans les liqueurs concentrées. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide azotique, produisent des précipités blancs de sous-sels d'antimoine, solubles dans un excès des acides employés.

Avec l'hydrogène sulfuré, la solution d'émétique dépose du sulfure d'antimoine orangé.

L'acide tannique ou les infusions de noix de galle précipitent l'émétique en flocons blancs.

Une lame d'étain plongée dans une solution d'émétique en sépare l'antimoine sous forme d'un dépôt noir.

Avec les sels de chaux, de baryte, de strontiane, de plomb, il y a double décomposition; le potassium de l'émétique est remplacé par le calcium, le baryum, le strontium ou le plomb, et il se produit des tartrates antimonico-calcique, antimonico-barytique, etc., tous insolubles.

Toutes ces réactions indiquent que l'émétique ne doit être associé dans les formules médicales, ni aux acides, ni aux alcalis, ni aux tannins, ni à la plupart des sels métalliques.

137. *Action de l'émétique sur l'organisme.* — L'émétique a une action locale et une action générale. Appliqué sur la peau, il amène une irritation intense, suivie d'une éruption pustuleuse. Pris à l'intérieur en grande quantité, il produit une inflammation plus ou moins vive du canal alimentaire, accompagnée de vomissements et de diarrhée. Mais l'action vomitive de l'émétique n'est pas un effet local, car il amène le vomissement à la dose de quelques centigrammes, et de quelque manière qu'on l'introduise dans la circulation.

L'organisme finit par s'habituer à l'ingestion de l'émétique administré à petites doses, fréquemment répétées ; les vomissements cessent et la tolérance s'établit. Sous cette influence, le pouls se ralentit et la transpiration cutanée s'accroît; l'action hyposthénisante de l'émétique en fait un médicament précieux dans le traitement des maladies inflammatoires.

A doses plus élevées, l'émétique agit comme poison; les malades ont des vomissements, des selles copieuses, le pouls est petit, la face altérée, la sécrétion urinaire diminue, puis surviennent des vertiges et des syncopes qui amènent la mort. On a vu des cas d'empoisonnements mortels après l'ingestion de 50 et même de 20 centigrammes d'émétique chez les adultes, de 10 centigrammes chez des enfants.

Après l'absorption, l'émétique se trouve dans le cœur, le cerveau, les poumons et surtout le foie ; il est éliminé assez rapidement avec les urines et la bile.

138. *Recherche de l'émétique.* — Dans les cas d'empoisonnement par l'émétique, on se contente pour le

reconnaître de caractériser l'antimoine ; à cet effet, le foie et le tube digestif étant coupés en morceaux sont mis en digestion avec leur poids d'acide chlorhydrique concentré ; puis, le mélange étant chauffé à 100°, on y projette par petites portions du chlorate de potasse ; il se forme du chlore et de l'oxyde de chlore qui oxydent la matière organique, en la transformant en eau et en acide carbonique. Quand la matière organique a disparu, on chasse l'excès de chlore et d'oxyde de chlore par l'ébullition, et l'on dirige dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré ; l'antimoine se sépare à l'état de sulfure orangé qu'on recueille, qu'on lave et qu'on traite par l'acide chlorhydrique, pour le faire passer à l'état de chlorure d'antimoine, sur lequel on constate les réactions caractéristiques de l'antimoine.

139. Le *tartrate borico-potassique*, *émétique de bore*, appelé aussi *crême de tartre soluble* $C^4H^4O^6 \left\{ \begin{matrix} K \\ BoO \end{matrix} \right.$ s'obtient en faisant bouillir 1 partie d'acide borique, 2 parties de crème de tartre et 24 parties d'eau, et évaporant la solution presque à siccité; quand le produit est devenu très-épais, on termine sa dessiccation à l'étuve.

Ce sel n'est pas cristallisé ; il se présente sous l'aspect d'une masse blanche, fort soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. On l'emploie en médecine comme rafraîchissant et acidule dans l'embarras gastrique, à la dose de 5 à 15 grammes par litre d'eau ; à la dose de 30 grammes, c'est un purgatif doux.

Le *tartrate ferrico-potassique* $C^4H^4O^6 \left\{ \begin{matrix} K \\ FeO \end{matrix} \right.$, s'obtient par l'ébullition d'une solution de crème de tartre dans 6 parties d'eau additionnée d'hydrate ferrique récemment précipité, jusqu'à ce que celui-ci refuse de se dissoudre. On filtre la solution et on l'évapore à une

douce chaleur. Le tartrate ferrico-potassique se présente sous l'aspect de paillettes minces, brunes, transparentes, brillantes, mais n'ayant aucune forme cristalline.

On emploie ce sel à l'intérieur comme les autres ferrugineux. A l'extérieur, il est très-usité comme astringent, et constitue un remède populaire pour le traitement des contusions. Il est la partie essentielle des *boules de Nancy*, qu'on prépare en faisant une décoction d'espèces vulnéraires, ajoutant de la limaille de fer et de la crème de tartre brute, évaporant à feu doux, et coulant la matière encore chaude en boules de 30 à 60 grammes.

Le *tartrate ferrico-ammonique* obtenu avec le tartrate d'ammoniaque et l'hydrate ferrique est en paillettes brunes, ressemblant au tartrate ferrico-potassique; on l'emploie également en médecine comme ferrugineux.

Le *tartrate de cuivre et de potasse* sert à reconnaître et à doser le glucose (voir § 148).

140. Acide citrique. $C^6H^8O^7 + H^2O$. — L'acide citrique, isolé par Scheele du jus de citron, se rencontre à l'état libre dans les groseilles, les framboises, les fraises, les cerises, les oranges.

On abandonne le jus de citron à lui-même jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fermentation, pendant laquelle se déposent des matières mucilagineuses qui y étaient en suspension. On le sature à chaud par de la craie, on lave le citrate de chaux insoluble, et on le décompose par l'acide sulfurique dilué. La solution séparée par filtration du sulfate de chaux fournit l'acide citrique quand on l'évapore. Cent kilogrammes de bons citrons donnent environ 5 kilog. 1/2 d'acide citrique cristallisé.

L'acide citrique est en gros cristaux appartenant au prisme rhomboïdal droit, et renfermant une molécule d'eau qu'ils perdent à 100°; il se dissout dans la moitié de son poids d'eau bouillante et les 3/4 de son poids d'eau froide ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution aqueuse se couvre à la longue de moisissures et se décompose; elle ne précipite pas l'eau de chaux, mais si, à de l'eau de chaux on ajoute quelques gouttes d'acide citrique, et qu'on porte à l'ébullition le liquide limpide, il se trouble et dépose peu à peu un précipité blanc de citrate de chaux neutre. Elle ne précipite pas a potasse: ces deux réactions distinguent l'acide citrique de l'acide tartrique.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide citrique se décompose en acides pyrogénés; l'un, l'acide aconitique, qui existe également dans l'aconit, diffère de l'acide citrique par une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} = \underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

L'autre, l'acide itaconique, représente de l'acide aconitique, moins de l'acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4}$$

Les oxydants décomposent l'acide citrique en acide carbonique et acide formique. Avec l'acide sulfurique, il dégage de l'oxyde de carbone.

Si l'on ajoute du brome à la solution d'un citrate alcalin, il se sépare une huile qui fournit du bromoforme à la distillation.

L'acide citrique est tribasique et tétratomique ; il renferme trois groupes CO^2H, et un groupe OH :

$$C^6H^8O^7 = C^3H^4\begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \\ CO^2H \\ OH \end{cases}$$

Acide citrique.

Sa synthèse n'a pas encore été réalisée.

Il y a trois séries de citrates; les citrates neutres sont ceux dont les trois atomes d'hydrogène basique sont remplacés par des métaux :

$$C^6H^5O^7Na^3 = C^3H^4\begin{cases} CO^2Na \\ CO^2Na \\ CO^2Na \\ OH \end{cases}$$

Citrate trisodique.

On emploie en médecine :

Le *citrate de magnésie,* purgatif dont la saveur n'est pas désagréable, et qu'on obtient facilement en saturant de l'acide citrique par du carbonate de magnésie. La limonade solide, dite limonade Rogé, est un mélange d'acide citrique, de magnésie et de carbonate de magnésie qu'on introduit dans une bouteille d'eau, au moment d'en faire usage.

Le *citrate de fer et d'ammoniaque.* On le prépare en faisant digérer dans une capsule de porcelaine l'acide citrique avec de l'hydrate ferrique, ajoutant de l'ammoniaque, filtrant, évaporant à consistance sirupeuse, et terminant la dessiccation à l'étuve : il est en paillettes brun-rouge, brillantes.

Le *citrate de fer et de magnésie.* — Ce sel a l'avantage de ne pas amener la constipation que détermine souvent l'usage des ferrugineux. On dissout 45 parties d'hydrate ferrique récent dans une solution de 90 par-

ties d'acide citrique, on finit de saturer par le carbonate de magnésie; on évapore, et on dessèche à l'étuve.

A l'acide citrique correspondent des éthers neutres, des éthers acides et un grand nombre de dérivés amidés.

CHAPITRE XIII

ALCOOLS HEXATOMIQUES. — HYDRATES DE CARBONE

Mannite. — Dulcite. — Glucoses : Glucose, Lévulose, Galactose. — Saccharoses : Sucre de canne, sucre de lait.

141. **Alcools hexatomiques.** — Les alcools hexatomiques renferment 6 groupes OH ; ils donnent des éthers neutres par la combinaison de leur molécule avec 6 molécules d'acide monobasique, et élimination de 6 molécules d'eau. Les seuls alcools hexatomiques connus sont isomères et de la formule $C^6H^{14}O^6$; ce sont la mannite et la dulcite.

A leur histoire se rattachent les glucoses, qui présentent un grand nombre d'isomères : les glucoses $C^6H^{12}O^6$ ne diffèrent de la mannite que par deux atomes d'hydrogène en moins, ils peuvent être considérés comme des aldéhydes d'alcools hexatomiques ; et par hydrogénation, les uns fournissent de la mannite, d'autres de la dulcite.

Le sucre de canne paraît être une combinaison de 2 molécules de glucoses isomères qui se sont unies en éléminant une molécule d'eau ; sous l'influence de certains réactifs ou de ferments, il s'assimile les éléments de l'eau, et reproduit deux glucoses isomères.

L'amidon, la dextrine, la cellulose, se rattachent également aux alcools hexatomiques; ces corps paraissent résulter de la condensation de plusieurs molé-

cules de glucoses unies avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau. Tous seraient des sortes d'éthers, car les glucoses étant des aldéhydes d'alcools hexatomiques sont eux-mêmes encore alcools, et représentent une fonction mixte :

$C^6H^8(OH)^6$	$C^6H^{12}O^6$
Alcool hexatomique (mannite, dulcite).	Glucose (alcool-aldéhyde).

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 2(C^6H^{12}O^6) - H^2O$$
Sucre de canne. Glucose. Eau.

$$C^{12}H^{20}O^{10} = 2(C^6H^{12}O^6) - 2H^2O$$
Dextrine. Glucose. Eau.

$$C^{18}H^{30}O^{15} = 3(C^6H^{12}O^6) - 3H^2O$$
Amidon. Glucose. Eau.

$$nC^6H^{10}O^5 = n(C^6H^{12}O^6) - nH^2O$$
Cellulose (1). Glucose. Eau.

Les glucoses présentent un grand nombre d'isomères; il en est de même des corps qui en dérivent : cette isomérie dans la même fonction provient de la disposition différente des atomes dans les molécules. Jusqu'à présent, nous ne savons que peu de chose de la constitution de ces corps, la synthèse totale d'aucun d'eux n'ayant encore été opérée.

142. **Mannite,** $C^6H^{14}O^6$. — Découverte par Proust en 1806, la mannite, qui existe dans un grand nombre de végétaux, constitue la plus grande partie de la manne, suc concret sécrété par les *Fraxinus ornus* et *rotundifolia*, qui croissent dans presque toute l'Europe, mais ne fournissent de la manne qu'en Italie. C'est surtout de la Calabre et de la Sicile que provient la manne.

On fait fondre la manne dans moitié de son poids d'eau additionnée d'un blanc d'œuf battu, on soumet à une ébullition de quelques minutes et l'on passe à travers

(1) Le poids moléculaire de la cellulose est inconnu.

une étoffe de laine. Le liquide se prend en masse par le refroidissement; on le soumet à une forte expression, on délaye le résidu dans son poids d'eau froide, et l'on exprime de nouveau ; puis on dissout la mannite encore colorée dans une petite quantité d'eau bouillante, mélangée de noir animal ; on filtre, et on concentre la liqueur : a mannite cristallise à l'état de pureté.

La manne en larmes donne 60 pour 100 environ de mannite cristallisée.

La mannite se produit par l'hydrogénation du glucose. A cet effet, le sucre de canne en solution est chauffé avec une petite quantité d'acide sulfurique qui le transforme en glucose; la solution est saturée par un alcali et additionnée d'amalgame de sodium. Au bout de quelques jours, on sature l'excès d'alcali par de l'acide sulfurique, on évapore à siccité, et on reprend le résidu par l'alcool bouillant pour en extraire la mannite.

La mannite cristallise en prismes rhomboïdaux droits, d'une saveur sucrée; elle est très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Sa solution n'agit pas sur la lumière polarisée. Elle fond de 160° à 165° en un liquide incolore; à 200°, une partie perd de l'eau et donne un anhydride, la mannitane $C^6H^{12}O^5$. Mêlée à une solution de sulfate de cuivre, la mannite empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par la potasse, et si l'on fait bouillir le mélange alcalin, il n'y a pas réduction de l'oxyde de cuivre, comme avec le glucose.

Lorsqu'une solution de mannite est soumise à l'influence oxydante du noir de platine, elle donne deux dérivés; l'un est une matière fermentescible, la *mannitose*, $C^6H^{12}O^6$, qui est une aldéhyde de la mannite, et diffère du glucose ordinaire dont elle offre la composi-

tion; l'autre est un acide incristallisable monobasique, l'*acide mannitique*, $C^6H^{12}O^7$.

Traitée par l'acide azotique bouillant, la mannite remplace 4 atomes d'hydrogène par 2 d'oxygène et fournit l'acide saccharique, bibasique $C^6H^{10}O^8$.

Ces corps dérivent de la mannite comme les aldéhydes et les acides dérivent des alcools :

$C^6H^{14}O^6$	+	O	=	$C^6H^{12}O^6$	+	H^2O
Mannite.		Oxygène.		Mannitose.		Eau.
$C^6H^{14}O^6$	+	O^2	=	$C^6H^{12}O^7$	+	H^2O
Mannite.		Oxygène.		Acide mannitique.		Eau.
$C^6H^{14}O^6$	+	O^4	=	$C^6H^{10}O^8$	+	$2H^2O$
Mannite.		Oxygène.		Acide saccharique.		Eau.

L'acide saccharique est un acide bibasique, amorphe, déliquescent, mais dont les sels cristallisent et ont permis d'établir son poids moléculaire; il prend aussi naissance dans l'oxydation du sucre de canne et du sucre de lait.

La mannite chauffée avec des acides donne des éthers analogues aux éthers de la glycérine; elle fonctionne comme alcool hexatomique (Berthelot). On connaît la mannite hexastéarique, la mannite hexanitrique:

$C^6H^8(OH)^6$	+	$6(C^{18}H^{36}O^2)$	=	$C^6H^8(C^{18}H^{35}O^2)^6$	+	$6H^2O$
Mannite.		Acide stéarique.		Mannite stéarique.		Eau.
$C^6H^8(OH)^6$	+	$6(AzO^3H)$	=	$C^6H^8(AzO^3)^6$	+	$6H^2O$
Mannite.		Acide azotique.		Mannite hexanitrique.		Eau

143. La *mannite hexanitrique* s'obtient comme la nitroglycérine, en dissolvant la mannite dans un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'acide azotique, et ajoutant une grande quantité d'eau à la solution, lavant le précipité et le faisant cristalliser dans l'alcool. La ni-

tro-mannite est en aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 70°, se décomposant brusquement quand on la chauffe à 90°, et détonant violemment par le choc.

Outre ces éthers, on en a décrit un grand nombre dérivant de la combinaison d'une molécule de mannite avec 2, 3, 4 molécules d'acides monobasiques, et élimination de 2, 3 ou 4 molécules d'eau.

La solution de la mannite chauffée avec de l'acide oxalique se comporte comme la glycérine, et dédouble l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique.

La mannite chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré se réduit; son oxygène lui est enlevé à l'état d'eau, il se dépose de l'iode, et il passe à la distillation de l'iodure d'hexyle ou iodhydrate d'hexylène :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{11(HI)} = \underset{\text{Iodure d'hexyle.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{Eau.}}{6H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{10(I)}$$

144. **Dulcite** $C^6H^{14}O^6$. — La dulcite ou *mélampyrine* isomère de la mannite, et comme elle alcool hexatomique, a été retirée du *Melampyrum nemorosum* (famille des Rhinanthacées), et d'une manne d'origine inconnue, provenant de Madagascar. Elle a la plupart des propriétés de la mannite, et n'en diffère que par son point de fusion situé à 182°, et son produit d'oxydation, qui est l'acide mucique, isomère de l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$; l'acide mucique se forme aussi dans l'oxydation des gommes.

Le glucose du sucre de lait ou galactose, traité par l'amalgame de sodium en solution aqueuse, fixe 2 atomes d'hydrogène et se transforme en dulcite (G. Bouchardat).

145. **Glucoses**. — Les glucoses, les sucres, les matières amylacées étaient désignés autrefois sous le nom

d'*hydrates de charbon*. En effet, le nombre des atomes d'hydrogène y est double de celui des atômes d'oxygène; ces corps représentent plusieurs molécules d'eau unies à plusieurs atomes de carbone : $C^6H^{12}O^6$, glucose $C^{12}H^{22}O^{11}$, sucre de canne, etc.

Tous sont neutres, tous agissent sur la lumière polarisée, et dévient soit à droite, soit à gauche le plan de polarisation.

Ces corps sont ou des aldéhydes d'alcools hexatomiques, ou des produits de condensation de ces aldéhydes; aussi fonctionnent-ils comme alcools polyatomiques, et donnent-ils des éthers analogues à ceux de la mannite.

Sous le nom de *glucoses*, on réunit un certain nombre de substances sucrées, représentées par la formule $C^6H^{12}O^6$, et qui ont un ensemble de propriétés communes. Ces corps, au contact de la levûre de bière, subissent immédiatement la fermentation alcoolique; ils décomposent les solutions des sels cuivriques en présence des alcalis, en précipitant de l'oxyde rouge de cuivre. Les alcalis les altèrent à la température ordinaire, et surtout à 100°. Les corps de cette série sont le glucose proprement dit ou sucre de raisin, la lévulose ou sucre incristallisable des fruits, et la galactose provenant du sucre de lait.

146. Glucose ordinaire. — Il existe dans les fruits, mélangé avec son isomère la lévulose; on le trouve dans l'urine des diabétiques, et dans quelques autres liquides de l'économie animale, tels que le sang, la lymphe, l'œuf de poule, le liquide amniotique de la vache. Claude Bernard a démontré sa présence dans le foie; le sang de la veine hépatique en renferme constamment, tandis qu'il ne s'en trouve pas dans celui de la veine porte; ce fait prouve que le glucose prend

naissance dans le foie lui-même ; le foie de l'homme adulte renferme de 17 à 25 grammes de glucose (Bernard).

Lorsque le sucre de canne est soumis à l'ébullition avec des acides étendus, il se transforme en une matière sucrée qui est un mélange de glucose et de lévulose, et qu'on appelle sucre interverti ; ce sucre interverti existe dans le miel et dans les fruits.

Le glucose se produit dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon et la cellulose ; un grand nombre de substances cristallisées, comme la salicine, l'amygdaline, la phloridzine, fournissent du glucose en se dédoublant sous l'influence des acides étendus ; on les nomme *glucosides*, telle est la salicine :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{13}H^{18}O^{7}} + \underset{\text{Eau.}}{H^{2}O} = \underset{\text{Saligénine.}}{C^{7}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}}$$

On se procure du glucose en l'extrayant du miel, mélange de glucose et de lévulose. On délaye le miel dans un peu d'alcool froid qui dissout la lévulose ; après avoir décanté la partie liquide, on exprime le résidu, on le lave une seconde fois avec de l'alcool froid, puis on dissout le glucose encore coloré dans de l'eau bouillante additionnée de noir animal. Le glucose pur cristallise par refroidissement de la solution filtrée.

On extrait le glucose de l'urine des diabétiques, en concentrant l'urine dans une étuve jusqu'à consistance sirupeuse, ajoutant de l'alcool, et laissant cristalliser ; on le purifie comme précédemment par lavage à l'alcool, expression et cristallisation dans l'eau chaude.

Industriellement on prépare le glucose par l'action des acides sur l'amidon ; à un mélange d'eau et d'acide sulfurique chauffé par des jets de vapeur, on ajoute de la fécule délayée dans l'eau, et on maintient l'ébulli-

tion pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure. Après ce laps de temps, la saccharification est d'ordinaire terminée ; on reconnaît qu'elle est complète à ce que la liqueur ne bleuit plus par l'iode et ne précipite plus par l'alcool. On sature l'acide sulfurique par la craie, on passe à travers des toiles pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore jusqu'à ce que le liquide marque 31 à 33° Baumé. Il se dépose après une semaine environ des cristaux mamelonnés de glucose qu'on égoutte et qu'on sèche (glucose granulé du commerce). En concentrant le sirop à 41° Baumé, les cristaux s'agglomèrent en une masse blanche et dure (glucose en masse). Nous étudierons le phénomène de la transformation de l'amidon en glucose en parlant de l'amidon (§ 158).

Le glucose cristallisé dans l'eau est en mamelons blancs, qui renferment une molécule d'eau $C^6H^{12}O^6+H^2O$. Ils fondent au bain-marie et deviennent anhydres à 100° ; le glucose se dépose sans eau de cristallisation de sa solution dans l'alcool absolu ; il est alors cristallisé en aiguilles. A 170°, le glucose se détruit et donne du caramel. Il se dissout dans 1 partie 1/3 d'eau froide, facilement dans l'alcool ordinaire bouillant ; il est insoluble dans l'éther.

Il agit sur la lumière polarisée, il est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 57°6.

Par une ébullition prolongée avec les acides minéraux étendus, il s'altère et se convertit en matières brunes et amorphes.

Chauffé en vase clos avec les acides acétique, benzoïque, stéarique, le glucose s'y combine comme le font les alcools polyatomiques, en donnant de l'eau et produisant des sortes d'éthers. Les bases alcalines et

alcalino-terreuses le détruisent à l'ébullition, la liqueur devient jaune, puis brune.

Le chlorure de sodium et le glucose forment une combinaison cristallisée en prismes rhomboïdaux droits, se produisant par l'addition d'une solution de chlorure de sodium à une solution concentrée de glucose.

Mis en contact avec des matières animales putréfiées, avec du vieux fromage, le glucose subit d'abord la fermentation lactique, et ultérieurement se transforme en acide butyrique.

Lorsqu'à une solution de sulfate, d'acétate ou de tartrate de cuivre (1) on ajoute un excès de glucose, le sel ne précipite plus d'oxyde de cuivre par l'addition de la potasse; mais si l'on fait bouillir le mélange, il commence par verdir, puis il se décolore et dépose un précipité rouge d'oxyde cuivreux; c'est le glucose qui, sous l'influence de la potasse, s'est oxydé aux dépens de l'oxyde cuivrique et l'a fait passer à l'état d'oxyde cuivreux. Cette réaction est une des plus employées pour la constatation et le dosage du glucose.

L'action réductive du glucose s'effectue sur d'autres corps, comme l'oxyde de bismuth, le bichlorure d'étain, etc., qui sont aussi usités pour déceler le glucose dans les liquides où sa présence est soupçonnée.

147. *Recherche et dosage du glucose.* — C'est surtout dans les urines où le glucose apparaît souvent en quantités notables, comme chez les diabétiques, qu'il importe au médecin de le reconnaître et de le doser.

Plusieurs procédés qu'il est bon de contrôler les uns par les autres permettent d'arriver à ce résultat. On reconnaît le glucose par divers procédés :

(1) L'azotate de cuivre n'est pas réduit.

1° On ajoute à 4 ou 5 centimètres cubes d'urine quelques gouttes d'une solution de tartrate cupro-potassique (liqueur de Fehling ou de Barreswill), et on porte le mélange à l'ébullition. La liqueur bleue se décolore en partie ou en totalité, et il se sépare de l'oxyde cuivreux jaune ou rouge. Nous verrons plus loin que cette même liqueur, dont nous donnerons la préparation, sert aussi à doser le glucose.

2° On ajoute à de l'urine son volume d'une solution de carbonate de soude (1 partie de carbonate solide pour 3 parties d'eau), puis une pincée de sous-nitrate de bismuth et l'on fait bouillir. La moindre coloration en noir ou en gris qui se produit sur le sel de bismuth indique la présence du sucre de diabète. Ce procédé est très-sensible et très-pratique.

3° L'urine étant introduite dans un tube d'essai, et additionnée de son volume de potasse caustique, on chauffe à l'ébullition. La coloration jaune, puis brune du mélange est l'indice de la présence du glucose. M. Bouchardat préfère la chaux éteinte à la potasse ; à 50 grammes d'urine, il ajoute 2 grammes de chaux et fait bouillir. Quand l'urine renferme du glucose, elle prend une couleur caramel d'autant plus foncée que la proportion de sucre est plus forte. On doit bien s'assurer avant d'employer la chaux qu'elle ne s'était pas transformée en carbonate.

4° Un procédé plus long, mais dont la certitude ne laisse rien à désirer, consiste à soumettre l'urine glucosique à la fermentation alcoolique. Dans un petit tube d'essai plein de mercure et renversé sur la cuve à mercure, on introduit, à l'aide d'une pipette recourbée, l'urine suspecte mélangée de levûre de bière récemment lavée. On abandonne le tout pendant 2 jours à une température de 25 à 30° centigrades. Si l'urine

renferme du sucre, celui-ci fournit de l'alcool et de l'acide carbonique qui s'accumule à la partie supérieure du tube et dont on constate la nature en y faisant arriver, à l'aide de la pipette, un peu de potasse caustique qui absorbe tout le gaz.

Les réactions précédentes permettent de constater la présence du glucose dans une urine; voyons maintenant comment on arrive à le doser.

148. On peut, à cet effet, avoir recours, soit à la fermentation alcoolique, soit à une solution titrée de tartrate cupro-potassique.

On sait qu'une molécule de glucose $C^6H^{12}O^6$ donne à la fermentation alcoolique deux molécules d'acide carbonique CO^2; par conséquent, si l'on connaît la quantité

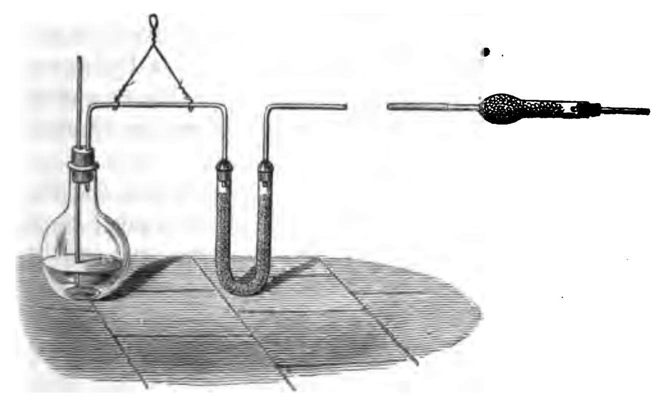


Fig. 5. — Dosage du glucose par fermentation.

d'acide carbonique fournie par un poids donné d'urine glucosique abandonnée à la fermentation, on saura la proportion de glucose contenu dans cette urine. Pour le dosage du glucose par fermentation, on se sert d'un petit matras (fig. 5) fermé par un bouchon percé de deux trous;

dans l'un est introduit un tube vertical, descendant jusqu'au-dessous du niveau du liquide; dans l'autre se fixe un tube en U plein de ponce sulfurique. Dans le ballon on verse 30 ou 40 centimètres cubes d'urine avec un peu de levûre de bière et on pèse le ballon, après quoi on ferme le tube vertical avec un caoutchouc dans lequel on introduit un bout de baguette de verre. Au tube à ponce sulfurique s'adapte un tube horizontal plein de chlorure de calcium, et destiné à empêcher l'accès de l'humidité dans l'appareil. Le tout est abandonné pendant vingt-quatre à quarante-huit heures dans un endroit chaud, jusqu'à ce que le dégagement de gaz carbonique ait cessé; on débouche ensuite le tube vertical, on y fait passer un courant d'air sec pour balayer tout l'acide carbonique, puis on enlève le tube à chlorure de calcium, et l'on pèse de nouveau le ballon. La différence de poids indique le poids d'acide carbonique dégagé, d'où l'on déduit le poids de glucose qui a fermenté, et qui était contenu dans les 30 ou 40 centimètres cubes de l'urine analysée.

On a rarement recours à ce procédé qui est très-exact, mais trop long pour les essais cliniques; on se sert d'ordinaire de la solution cupro-potassique, appelée liqueur de Fehling ou de Barreswill, et titrée de telle sorte que 10 centimètres cubes sont réduits par 5 centigrammes de glucose supposé anhydre $C^6H^{12}O^6$ (1).

(1) *Liqueur cupro-potassique.* On dissout dans 160 grammes d'eau distillée 40 grammes de sulfate de cuivre pur cristallisé, on ajoute à cette solution 600 à 700 grammes de lessive de soude caustique d'une densité de 1,2 et 160 grammes de tartrate de potasse et de soude (sel de Seignette) dissous dans l'eau; on étend d'un volume d'eau distillée suffisant pour que le tout occupe 1154,4 centimètres cubes. 10 centimètres cubes de cette solution sont décolorés entièrement par 5 centigrammes de glucose.

Si la liqueur de Fehling doit être conservée longtemps, il est es-

Pour doser le sucre dans une urine, à l'aide de la liqueur de Fehling, on mesure 10 centimètres cubes de celle-ci, on les étend de 40 centimètres cubes d'eau distillée environ, et on porte à l'ébullition dans un petit ballon. A l'aide d'une burette graduée, on y fait tomber goutte à goutte l'urine suspecte dont on a pris 10 centimètres cubes étendus de 10 fois leur volume d'eau. Lorsque le précipité a une coloration rouge intense, et que la liqueur elle-même est devenue incolore, c'est qu'on a ajouté une quantité d'urine contenant 5 centigrammes de glucose; lisant alors sur la burette graduée le nombre de centimètres d'urine employés, on a la richesse de celle-ci en sucre de diabète.

Lorsqu'on a constaté la présence du glucose dans une urine, on peut déterminer approximativement la quantité qui en est excrétée dans les vingt-quatre heures en connaissant et la densité de l'urine et le nombre de litres émis dans le même laps de temps (Bouchardat). On y arrive en multipliant par 2 les chiffres supérieurs à 1000 indiqués par le densimètre, et ce produit par le nombre de litres d'urine. Soit une urine d'une densité de 1,036 à 15° centigrades dont il a été émis 4 litres en vingt-quatre heures; on a $36 \times 2 \times 4 = 288$ gr. Les 4 litres renferment donc 288 grammes de sucre, ou 72 grammes par litre. On tient compte en prenant la densité de la température du liquide (1).

sentiel de ne pas la garder dans un flacon en vidange, car elle s'altérerait au contact de l'air. Il vaut mieux en remplir des petits flacons de 30 à 60 grammes soigneusement bouchés et placés dans un endroit frais.

(1) La densité de l'urine se prend à l'aide d'un aréomètre indiquant les densités des liquides, de 1,000 à 1,050, à la température de 15 degrés centigrades, et dont chaque degré est divisé en dixièmes. Le point d'affleurement, qui est 1,000 dans l'eau distillée, indique pour chaque urine sa densité relativement à l'eau. Comme les indi-

D'après M. Bouchardat, ce mode opératoire, qui a été contrôlé par des procédés rigoureux, donne des approximations très-suffisantes pour la clinique. Toutes les urines d'une densité supérieure à 1,040 renferment du sucre.

On dose aussi le glucose des urines en prenant leur pouvoir rotatoire, à l'aide du saccharimètre de Soleil.

149. LÉVULOSE $C^6H^{12}O^6$. — La lévulose ou sucre incristallisable des fruits existe dans le miel, dans les fruits sucrés. Lorsque le sucre de canne est chauffé avec des acides étendus, il assimile une molécule d'eau et se transforme en un mélange d'une molécule de lévulose et d'une molécule de glucose, constituant ce qu'on appelle le sucre interverti. On en extrait la lévulose en triturant le sucre interverti avec dix fois son poids d'eau et la moitié de son poids de chaux. La masse

cations ne sont exactes qu'à 15° centigrades, on doit toujours prendre la température de l'urine à l'aide d'un thermomètre et corriger le degré lu sur l'aréomètre, si la température est au-dessous ou au-dessus de 15°. M. Bouchardat donne les tables de correction suivantes pour la densité des urines sucrées :

Retrancher du degré aréométrique obtenu				Ajouter au degré aréométrique			
Température.		Température.		Température.		Température.	
0. . . .	1.3	10. . . .	0,8	16. . . .	0,2	26. . . .	2,5
1. . . .	1,3	11. . . .	0,7	17. . . .	0,4	27. . . .	2,8
2. . . .	1,3	12. . . .	0,6	18. . . .	0,6	28. . . .	3,1
3. . . .	1,3	13. . . .	0,4	19. . . .	0,8	29. . . .	3,4
4. . . .	1,3	14. . . .	0,2	20. . . .	1,0	30. . . .	3,7
5. . . .	1,3			21. . . .	1,2	31. . . .	4,0
6. . . .	1,2			22. . . .	1,4	32. . . .	4,3
7. . . .	1,1			23. . . .	1,6	33. . . .	4,7
8. . . .	1,0			24. . . .	1,9	34. . . .	5,1
9. . . .	0,9			25. . . .	2,2	35. . . .	5,5

Soit une urine d'une densité de 1,040 à 31°, et dont il a été rendu 4 litres; d'après les tables précédentes, la densité de cette urine est de 1,044 à 15°. On a alors $44 \times 2 \times 4 = 352$ grammes. Par conséquent, le malade a émis en vingt-quatre heures 352 grammes de sucre, soit 88 grammes par litre.

devient pâteuse, et renferme du glucosate de chaux liquide et du lévulosate solide; on l'exprime fortement dans des toiles, on recueille le lévulosate de chaux qu'on délaye dans l'eau et qu'on décompose par l'acide oxalique; la lévulose reste en solution.

La lévulose est un sirop incristallisable; elle dévie à gauche le plan de polarisation. Quand le sucre interverti est mis au contact de la levûre de bière, le glucose fermente le premier, et la liqueur devient de plus en plus riche en lévulose. Le sucre interverti dévie à gauche le plan de polarisation, le pouvoir rotatoire de la lévulose lévogyre étant plus énergique que celui du glucose dextrogyre.

150. GALACTOSE $C^6H^{12}O^6$. — Ce glucose est produit par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la lactine ou sucre de lait $C^{12}H^{22}O^{11}$; il se présente en mamelons formés d'aiguilles microscopiques, très-solubles dans l'eau, dextrogyres, se rapprochant du glucose par les autres propriétés, mais donnant par l'oxydation non de l'acide saccharique, mais de l'acide mucique.

Le sucre de lait interverti renferme, outre la galactose un autre glucose, car par l'hydrogénation, il fournit un mélange de dulcite et de mannite (G. Bouchardat).

Ces trois glucoses auxquels on peut joindre *la mannitose*, produit d'oxydation de la mannite, et un corps sucré obtenu artificiellement en traitant l'éther oxalique par le sodium, jouissent de la propriété caractéristique de subir directement la fermentation alcoolique au contact de la levûre de bière.

151. On rapproche des glucoses plusieurs substances de même composition, mais qui représentent des fonctions différentes, car elles ne subissent pas la fermentation alcoolique; ce sont :

La *sorbine* $C^6H^{12}O^6$, en gros cristaux incolores, sucrés, retirée du jus de sorbier;

L'*inosite* $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ très-répandue dans l'organisme; on la trouve dans les poumons, les reins, le liquide musculaire ; elle est identique avec la matière cristallisée trouvée dans les haricots verts, et appelée phaséomannite.

Elle est en prismes incolores qui s'effleurissent à l'air sec, et perdent complétement leurs 2 molécules d'eau de cristallisation à 100°. Elle n'agit pas sur la lumière polarisée, elle ne fermente pas, elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

L'*eucalyne*, $C^6H^{12}O^6$, qui provient du dédoublement d'un sucre, la mélitoze (§ 156) ; elle est sirupeuse, dextrogyre et réduit le tartrate cupro-potassique.

152. **Saccharoses ou sucres.** — Les saccharoses ou sucres proprement dits, ont pour formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, et représentent deux molécules de glucoses isomères combinées avec élimination d'une molécule d'eau.

Ils ne fermentent pas directement, mais sous l'influence des ferments, ils se dédoublent d'abord en glucoses, et ce sont ceux-ci qui subissent la fermentation alcoolique.

153. Sucre de canne. — Il existe non-seulement dans les tiges de la canne à sucre, mais aussi dans la tige du sorgho, dans la betterave, dans la séve de l'érable et du bouleau, et en petite quantité dans un grand nombre de fruits. On l'extrait de la canne à sucre, de la racine de betterave, et dans quelques contrées de l'Amérique du Nord, de la séve d'érable.

Longtemps considéré comme médicament, il est entré dans la consommation depuis moins de deux siècles.

L'extraction du sucre, soit de la canne, soit de la bet-

terave, constitue des industries importantes, que nous ne pouvons que signaler.

La canne à sucre renferme jusqu'à 18 pour 100 de sucre cristallisable; les procédés d'extraction ne permettent d'en retirer que 5 à 6 pour 100. Les cannes sont écrasées, et le jus sucré est chauffé avec quelques centièmes de son poids de chaux, qui se combine avec les matières albuminoïdes et se sépare avec elles sous forme d'écumes ; les écumes étant enlevées, on concentre le jus jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne pendant vingt-quatre heures. Il se prend en une masse brun-jaune de sucre brut ou cassonnade, que l'on égoutte pour en faire écouler les portions incristallisables ou mélasses. La concentration est une cause d'altération du sucre, qui par une température élevée se transforme en sucre incristallisable ou mélasse: aussi, dans la plupart des usines, la concentration des jus sucrés s'opère dans le vide, de telle sorte que l'évaporation est plus rapide et a lieu à une plus basse température.

On raffine le sucre brut ou cassonnade en chauffant sa solution avec du noir animal et du sérum de sang de bœuf, c'est-à-dire de l'albumine. Celle-ci se coagule par l'action de la chaleur, emprisonne les substances étrangères en suspension dans le liquide, tandis que le noir animal retient les matières colorantes et salines.

La France produit par an 150 millions de kilogrammes de sucre, et ses colonies 110 millions environ; on estime que la production annuelle dans le monde entier s'élève à 2 milliards 500 millions de kilogrammes.

Lorsque les solutions de sucre sont concentrées jusqu'à 37° de l'aréomètre de Baumé, et abandonnées pendant une quinzaine de jours à une température de 30°, le sucre se sépare en cristaux volumineux ; il est

alors appelé sucre candi. Le sucre candi est formé de prismes rhomboïdaux obliques durs, anhydres, d'une densité de 1,606, incolores et inodores. Le sucre en pains est constitué par une agglomération de petits cristaux opaques.

Le sucre est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 75°,8.

Il se dissout facilement dans l'eau; ses solutions deviennent sirupeuses avant de cristalliser. Le sirop simple, base de tous les sirops médicamenteux, est une solution de sucre dans moitié de son poids d'eau ; froid, il marque 37° à l'aréomètre de Baumé; il entre en ébullition à 105°.

Insoluble dans l'éther, le sucre se dissout à l'ébullition dans 4 fois son poids d'alcool à 85°. Chauffé à 160°, il fond, et par le refroidissement se prend en une masse amorphe et vitreuse ; ainsi fondu et diversement aromatisé, il constitue le sucre d'orge ou de pomme. Maintenu à cette température de 160°, il se transforme en un mélange de glucose et de lévulosane :

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

La lévulosane est un anhydride de la lévulose, qu'elle régénère par l'ébullition avec les acides étendus. A une température plus élevée, le sucre noircit et se caramélise.

Lorsqu'on fait bouillir le sucre de canne avec des acides étendus, il absorbe les éléments d'une molécule d'eau, et se convertit en un mélange de glucose et de lévulose; mélange appelé sucre interverti ;

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

En prolongeant l'ébullition avec les acides, les glucoses isomères passent à l'état de matières noires, incristallisables.

L'acide sulfurique charbonne rapidement le sucre de canne ; l'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique, de là le nom d'acide du sucre donné par Bergmann à l'acide oxalique.

Le mélange oxydant de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique détruit le sucre avec production d'acide formique.

Avec la levûre de bière, il subit le même dédoublement qu'avec les acides étendus, et ultérieurement le glucose et la lévulose subissent la fermentation alcoolique.

Le sucre se combine avec les alcalis ; on connaît plusieurs sucrates de baryte et de chaux. La chaux en excès dissout une grande quantité de sucre ; le liquide incolore, fortement alcalin, est une solution de sucrate de chaux, qui, à l'ébullition, se prend en une masse blanche ressemblant à l'empois, et devient de nouveau limpide par le refroidissement ; le sucrate de chaux, soluble dans l'eau froide, devient insoluble à l'ébullition.

154. Le sucre étant le résultat de la combinaison de deux corps (glucoses) qui sont tout à la fois aldéhydes et alcools polyatomiques, il joue lui-même le rôle d'un alcool polyatomique. On connaît des combinaisons de sucre et d'acides avec élimination d'eau qui sont des sortes d'éthers. L'un de ces éthers, *sucre tétranitrique*, *éther tétranitré de sucre*, analogue à la mannite hexanitrique, détone avec violence par le choc ; c'est une masse amorphe qu'on obtient en dissolvant le sucre dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique à 0°, et précipitant la solution par l'eau.

Le sucre de canne ne réduit pas à l'ébullition la solu-

tion de tartrate cupro-potassique; on peut reconnaître par l'emploi de cette solution la présence du glucose dans les sirops de sucre de canne. Lorsqu'on veut doser le sucre de canne dans une liqueur ou un jus sucré, on fait bouillir celui-ci pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique dilué qui le transforme en un mélange de glucose et de lévulose, et l'on dose ceux-ci par la liqueur cupro-potassique. On sait que deux molécules $C^6H^{12}O^6$ correspondent à une molécule de sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$, ou en d'autres termes que 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling réduits par le sucre de canne après son interversion, représentent 5 centigrammes de glucose, c'est-à-dire 47 milligrammes de sucre de canne.

Si le jus sucré renferme un mélange de glucose et de sucre de canne, on commence par doser le glucose libre avec la liqueur cupro-potassique, puis on chauffe avec un peu d'acide sulfurique dilué. On dose tout le glucose du mélange avec la solution cupro-alcaline, et du chiffre obtenu on retranche celui qu'on avait obtenu d'abord en dosant le glucose libre; la différence représente le glucose provenant de l'interversion du sucre de canne.

155. Lactose (*lactine ou sucre de lait*) $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. — On évapore le petit-lait à cristallisation, et l'on purifie la lactine brute par une recristallisation dans l'eau bouillante avec un peu de noir animal (1). La lactine a la même composition que le sucre de canne, mais elle renferme une molécule d'eau de cristallisation qu'elle perd à 120°.

Le sucre de lait se présente sous forme de prismes rhomboïdaux droits, terminés par des pointements

(1) 1 kilogramme de lait fournit environ 57 grammes de lactine.

octaédriques; ces cristaux sont incolores, durs, craquant sous la dent, solubles dans six parties d'eau froide et dans deux parties et demie d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Bouilli avec un acide minéral étendu, il s'hydrate et se dédouble en donnant un glucose spécial, la galactose, qui, par hydrogénation, donne de la dulcite, et un autre glucose qui fournit de la mannite en s'hydrogénant (§ 150).

Le sucre de lait ne subit la fermentation alcoolique que difficilement, et en présence d'un grand excès de levûre de bière. Dans le lait, sous l'influence du caséum, il donne de l'acide lactique. Quand la liqueur est devenue acide, la fermentation lactique s'arrête (le ferment qui lui est propre ne se développant que dans des liqueurs neutres). L'acide lactique produit réagit sur le sucre de lait, et le dédouble en galactose et en glucose, qui alors se transforment en alcool et en acide carbonique : c'est sur cette métamorphose du sucre de lait qu'est fondée la préparation des boissons alcooliques que certaines peuplades des steppes de la Russie se procurent avec le lait de leurs juments.

Le sucre de lait réduit les solutions cupro-alcalines; son pouvoir réducteur est moindre que celui du glucose.

156. Les autres saccharoses sont :

La *mélitose* $C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$ extraite d'une manne fournie par divers *Eucalyptus* de la Terre de Van Diemen. Les acides étendus la dédoublent en glucose ordinaire, et en un corps isomère des glucoses et non fermentescible, l'*eucalyne* :

$$\underset{\text{Mélitose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Eucalyne.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La mélitose est en aiguilles fines, renfermant 3 molécules d'eau, qu'elles perdent entièrement à 130°, d'une saveur faiblement sucrée, et très-solubles dans l'eau.

La *mélézitose* $C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$, extraite de la manne de Briançon ; elle est en petits cristaux s'effleurissant à l'air, fondant à 140°, et se dédoublant par les acides étendus en deux molécules de glucose.

La *tréhalose* ou *mycose* $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$, qui se transforme également en glucose par les acides étendus, et se présente en cristaux brillants, solubles dans l'alcool et dans l'eau, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. On l'a extraite du seigle ergoté et d'une manne d'Orient appelée *tréhala*.

La *synanthrose* $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ extraite de différentes Synanthérées, surtout des tubercules de *Dahlia variabilis* et d'*Helianthus tuberosus*. Elle est blanche, amorphe, déliquescente, inactive sur la lumière polarisée, et ne fermente pas directement.

Les acides la transforment en un mélange de glucose dextrogyre et de lévulose, tous deux fermentescibles.

CHAPITRE XIV

HYDRATES DE CARBONE

(suite)

Matières amylacées : Amidon, Inuline, Glycogène. — Dextrine. — Cellulose.

157. Les matières amylacées paraissent résulter de la condensation de 3 molécules de glucose avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$\underset{\text{Glucose.}}{3(C^6H^{12}O^6)} = \underset{\text{Amidon.}}{C^{18}H^{30}O^{15}} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Sous diverses influences, les matières amylacées absorbent de l'eau et se convertissent en glucose.

158. Amidon $C^{18}H^{30}O^{15}$. — Il se rencontre en abondance dans le règne végétal ; on le trouve dans les graines des céréales, des légumineuses, les fruits du châtaignier, les tubercules des pommes de terre, les bulbes des Liliacées, etc. On a signalé sa présence dans l'organisme animal, dans la rate, les reins, l'épithélium de l'amnios et du placenta.

On l'extrait ordinairement des céréales ou des pommes de terre ; on désigne plus spécialement sous le nom de *fécule* l'amidon de la pomme de terre.

L'amidon des céréales peut en être isolé par la fermentation. Le blé concassé étant abandonné avec cinq ou six fois son volume d'eau, et 12 à 15 centièmes d'une

eau acide provenant d'une opération antérieure, il se développe une fermentation qui dure suivant la saison de 4 à 30 jours, et par laquelle tout le gluten du blé est détruit; l'amidon qui n'a éprouvé aucune altération se dépose au fond des cuves où l'on a opéré. Cette fabrication pendant laquelle se forment des acides lactique, acétique, carbonique, du carbonate d'ammoniaque, et d'autres produits d'odeur désagréable, est très-insalubre; en outre elle a le désavantage de détruire le gluten de la farine; elle tend de plus en plus à être délaissée.

Le procédé mécanique d'extraction de l'amidon n'offre pas de tels inconvénients; il consiste à faire une pâte avec deux parties de farine et une partie d'eau, et à laver avec un filet d'eau sur une toile métallique. Le gluten reste sur la toile, et l'amidon passant à travers les mailles se dépose au fond de l'eau; on le recueille, on l'abandonne pendant vingt-quatre heures à la fermentation pour le débarrasser de quelques traces de gluten mécaniquement entraînées, puis on le lave, on l'égoutte et on le dessèche d'abord à l'air, ensuite à l'étuve. Par la dessiccation, les pains d'amidon éprouvent un retrait et se fendent en prismes irréguliers qui lui ont fait donner le nom d'*amidon en aiguilles*. Cette apparence est exigée par le commerce; elle est l'indice de la pureté de l'amidon et de son origine, car elle ne se présente qu'avec l'amidon extrait des céréales, et non avec celui de la pomme de terre.

On extrait la matière amylacée des pommes de terre ou fécule, en réduisant les tubercules en pulpe au moyen de la râpe et agitant la pulpe sur une succession de tamis, où elle est soumise à l'action continue de nombreux filets d'eau; la fécule est entraînée à

travers les mailles des tamis, et se rend dans des bassins où elle se dépose.

La matière amylacée est constituée par des grains blancs, brillants, arrondis ou ovales, plus ou moins réguliers, d'une dimension variable : les grains de la fécule ont un diamètre de 185 millièmes de millimètre, tandis que les grains d'amidon du blé n'ont qu'un diamètre de 50 millièmes de millimètre.

Les grains de matière amylacée sont formés de petits sacs concentriques, emboîtés les uns dans les autres, et se terminant par une petite ouverture appelée *hile*. Ils s'accroissent par formation de couches nouvelles au centre du grain ; aussi les couches extérieures étant les plus anciennes, sont les plus denses. Lorsque l'amidon préalablement desséché à 100° est humecté d'eau, il crève et les couches déchirées s'ouvrent et se séparent comme on le voit dans la figure 6.



Fig. 6. — Grain d'amidon gonflé par l'eau.

L'amidon des céréales se présente sous la forme de prismes irréguliers comme nous l'avons dit plus haut. Celui de la pomme de terre ou fécule est une poudre blanche.

L'amidon est inodore, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sec, il est inaltérable à l'air. Séché dans le vide, à 100°, il a pour formule $C^{18}H^{30}O^{15}$, et attire vivement l'humidité de l'air. La fécule du com-

merce, dite fécule sèche, renferme 18 pour 100 d'eau.

Trituré dans un mortier avec de l'eau, et jeté sur un filtre, il donne un liquide qui bleuit par l'iode, mais ce n'est pas là une véritable solution; l'amidon n'y existe qu'à l'état de débris en suspension tellement fins qu'ils passent à travers le filtre, et qui sont fournis par les couches centrales du grain plus ténues que les couches extérieures. Chauffé entre 75° et 100° avec 12 ou à 15 parties d'eau, il se prend en une masse gélatineuse, qui n'est autre que l'empois. Si on le chauffe avec une grande quantité d'eau, il se désagrége et donne un liquide trouble, appelé improprement solution d'amidon.

L'amidon et l'empois se colorent en bleu intense par l'iode. La solution d'amidon bleuie perd sa couleur à l'ébullition, et la reprend en se refroidissant, si l'ébullition n'a pas été trop prolongée. La liqueur bleue est précipitée par le chlorure de calcium en flocons bleu foncé. C'est ce qu'on nomme à tort iodure d'amidon, car il n'y a pas là une combinaison définie. L'iodure d'amidon après avoir été un médicament très en vogue pour l'administration de l'iode, est à peu près délaissé aujourd'hui.

159. Les métamorphoses les plus importantes de l'amidon sont celles qu'il subit sous l'influence de la chaleur, de la diastase et des acides étendus; il fixe une molécule d'eau et se dédouble en glucose et en dextrine (Musculus):

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^{18}H^{30}O^{15}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Dextrine.}}{C^{12}H^{20}O^{10}}$$

Avec les acides étendus, quand leur action est prolongée, la dextrine elle-même se transforme en glucose suivant l'équation :

$$C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$
Dextrine. Eau. Glucose.

Chauffé pendant vingt-quatre heures à 100°, la matière amylacée passe en partie à l'état d'amidon soluble (voy. plus bas, § 160); à 210°, elle se transforme en dextrine. Ainsi préparée, la dextrine est désignée sous le nom de *léiocome* ou *fécule grillée* (1). (Voy. plus loin *Dextrine.*)

Si la fécule est humectée d'eau acidulée d'acide azotique et chauffée à 110-120°, elle se convertit de même en dextrine; mais si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau acidulée et qu'on porte à l'ébullition, toute la fécule passe à l'état de glucose; nous avons vu plus haut que c'est par l'ébullition avec l'acide sulfurique aqueux que l'on fabrique industriellement le glucose; l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique, agissent comme l'acide sulfurique et l'acide azotique.

La diastase, ce principe azoté qui se développe dans les grains d'orge germée (2), a une action très-énergique sur l'amidon; elle en convertit 2000 fois son poids en glucose et dextrine (3), suivant l'équation :

$$C^{18}H^{30}O^{15} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{12}H^{20}O^{10}$$
Amidon. Eau. Glucose. Dextrine.

Plusieurs substances azotées se comportent avec l'amidon comme la diastase ; tels sont : la levûre de bière, le suc pancréatique, la salive.

(1) D'après l'équation précédente, la fécule grillée doit être un mélange d'environ un tiers de glucose et deux tiers de dextrine.

(2) La diastase est une poudre blanche amorphe, sans saveur; elle est azotée. On la prépare en précipitant par l'alcool absolu l'eau dans laquelle on a fait macérer les grains d'orge germée. Dans l'industrie, on emploie non la diastase pure, mais l'infusion faite à 75° de l'orge germée et moulue. A la température de 100°, l'action de la diastase sur l'amidon est nulle.

(3) Nous venons de voir que le premier dédoublement de l'ami-

Traité par l'acide azotique concentré, l'amidon donne de l'acide oxalique; avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, il s'oxyde en acide carbonique et en acide formique. Il se dissout dans l'acide azotique fumant; la solution précipite par l'eau une poudre blanche, détonant facilement par le choc; c'est la fécule nitrique ou *pyroxam*, qui paraît être de l'amidon trinitré $C^{18}H^{27}O^{15}(AzO^2)^3$.

Les solutions de potasse et de soude transforment à froid l'amidon en empois.

L'amidon existe dans un grand nombre de fécules alimentaires, le sagou, l'arrow-rood, le tapioka, etc.

160. *Amidon soluble.* — L'amidon, avant de se dédoubler en glucose et dextrine, devient soluble sous l'influence des mêmes agents qui amènent ce dédoublement.

D'après Maschke, l'amidon soluble se produit, lorsqu'on chauffe en vase clos et au bain-marie de l'amidon séché à 100°. Si alors on le traite par l'eau chaude, il ne forme plus d'empois; une partie se dissout et est précipitée par l'alcool absolu sous forme d'une poudre blanche, butyreuse, soluble dans l'eau et l'alcool aqueux, bleuissant par la teinture d'iode.

Béchamp prépare l'amidon soluble en abandonnant pendant une demi-heure 3 parties de fécule avec 2 parties d'acide sulfurique, reprenant la masse molle par l'alcool à 86°, lavant avec de l'alcool pour enlever l'a-

don le transforme en glucose et en dextrine, et que celle-ci ultérieurement se dédouble elle-même en deux molécules de glucose. Cette tranformation de la dextrine en glucose, facile avec les acides, ne s'opère que très-lentement et très-difficilement avec la diastase. Par conséquent, quand on convertit l'amidon en glucose à l'aide de la diastase, comme cela a lieu dans la fabrication de la bière et la préparation du sirop de fécule, la plus grande partie de la matière amylacée reste à l'état de dextrine. (Musculus.)

cide sulfurique, dissolvant dans l'eau le résidu, et précipitant la solution par l'alcool absolu.

L'amidon soluble de Béchamp est une poudre blanche, soluble dans l'eau froide et l'eau bouillante, et dont les solutions aqueuses sont précipitées par l'alcool, l'eau de chaux et l'eau de baryte; l'ébullition avec les acides ou l'action de la chaleur le transforment en dextrine et en glucose.

161. INULINE. — La matière amylacée des tubercules de dahlia, des topinambours et de l'aunée, appelée *inuline*, diffère de l'amidon des céréales et de la pomme de terre ; elle est formée de granules très-analogues à ceux de l'amidon, mais elle ne bleuit pas par l'iode, et se dissout dans l'eau bouillante; elle est lévogyre. Elle se tranforme par l'ébullition avec les acides en lévulose, et non en glucose.

162. GLYCOGÈNE. — Le glycogène est une matière amylacée, soluble dans l'eau, et qui a été découverte dans le foie et dans le placenta par M. Claude Bernard. Le glycogène s'extrait du foie en coupant l'organe en petits morceaux, les projetant dans l'eau bouillante, et filtrant après quelques instants d'ébullition ; le liquide filtré est évaporé et précipité par l'alcool. Le précipité est purifié par une nouvelle dissolution dans l'eau, en présence du noir animal, par une filtration et une addition d'alcool.

Le glycogène est une poudre amorphe, inodore, incolore, soluble dans l'eau ; il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière; son pouvoir rotatoire est égal à trois fois celui du glucose ; il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, il se convertit en glucose ordinaire; l'iode le colore en violet

ou en brun rouge, tandis qu'il colore l'amidon ordinaire en bleu.

Le glycogène paraît être le point de départ du sucre que fournit le foie.

163. **Dextrine** $C^{12}H^{20}O^{10}$. — Nous avons admis que la transformation de l'amidon en glucose a lieu en deux phases ; d'abord production simultanée de glucose et de dextrine, puis transformation de la dextrine en glucose :

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^{18}H^{30}O^{15}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Dextrine.}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{Dextrine.}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{2(C^6H^{12}O^6)}$$

Longtemps on a considéré cette métamorphose de l'amidon d'une autre manière ; comme la dextrine a la même composition centésimale que l'amidon, on pensait que l'amidon commence par se transformer par simple modification isomérique en dextrine, et que celui-ci en s'hydratant passe à l'état de glucose. Cette manière d'interpréter le phénomène, encore acceptée par un grand nombre de chimistes, me semble devoir tomber devant les expériences de M. Musculus. Ce savant a démontré en effet : 1° que l'amidon donne à la fois et dès le début de la réaction du glucose et de la dextrine, celle-ci n'apparaît jamais seule ; 2° que le poids de dextrine est à peu près double de celui du glucose, c'est-à-dire qu'il se forme une molécule de glucose $C^6H^{12}O^6$ pour une de dextrine $C^{12}H^{20}O^{10}$; 3° que la dextrine elle-même ne passe à l'état de glucose que lorsque tout l'amidon a subi ce premier dédoublement, et qu'il n'existe plus du tout d'amidon dans la liqueur.

La dextrine, ainsi nommée parce qu'elle est dextro-

gyre, se prépare comme nous l'avons vu par l'action de la chaleur, de la diastase ou des acides sur l'amidon.

La dextrine obtenue en chauffant la fécule à 200-210° s'appelle *amidon grillé* ou *léiocome;* c'est une poudre jaunâtre. On obtient la dextrine blanche, pulvérulente en versant 2 kilogrammes d'acide azotique de 36° Baumé dans 30 kilogrammes d'eau, y mêlant 1000 kilogrammes de fécule, séchant le mélange à 100°, puis l'étendant en couches de 4 ou 5 centimètres et le chauffant à l'étuve entre 100° et 120°. Au bout de deux heures la transformation est opérée.

La dextrine en solution épaisse, dite sirop de dextrine, résulte de l'action de la diastase contenue dans l'orge germée. On délaye l'orge germée et concassée dans l'eau froide, on chauffe le liquide à 75°, et l'on y verse peu à peu la fécule qui se dissout dans l'eau. On traite une petite quantité du liquide refroidi par quelques gouttes de teinture d'iode, et l'on s'assure, par l'absence de coloration bleue, que l'amidon est entièrement transformé.

La dextrine se présente sous l'aspect d'une masse transparente, amorphe, semblable à la gomme, très-soluble dans l'eau; ses solutions sont épaisses. Elle est insoluble dans l'alcool absolu, ce qui permet de la débarrasser du glucose qu'elle contient. Les dextrines du commerce sont toujours mélangées de glucose; la fécule grillée renferme en outre de la fécule non transformée.

La dextrine est employée aux mêmes usages que la gomme arabique; elle sert comme épaississant des couleurs pour l'impression sur étoffes, et peut remplacer la gomme dans la plupart de ses applications. On a essayé de l'introduire dans les tisanes émollientes, mais son goût est désagréable.

La dextrine est usitée en chirurgie pour la préparation des bandages inamovibles; les bandes sont trempées dans un mélange de 100 parties de dextrine, 60 parties d'eau-de-vie camphrée et 40 parties d'eau. Après dessiccation, les bandages dextrinés sont très-résistants, et il est facile de les détacher, au besoin, en les mouillant d'eau tiède.

164. **Cellulose** $nC^6H^{10}O^5$. — La cellulose a la même composition que l'amidon et la dextrine, son poids moléculaire est inconnu. Son nom lui vient de ce qu'elle est une partie constituante des cellules végétales; elle se retrouve aussi dans les muscles et l'enveloppe des animaux rayonnés. Son aspect, sa consistance, son état d'agrégation, varient singulièrement, surtout si l'on compare la cellulose du fruit du *Phytelephas*, tellement dur qu'il porte le nom d'ivoire végétal, et la cellulose de la moelle de sureau. Le vieux linge, le coton, le papier à filtre, sont formés de cellulose presque pure.

Elle est solide, blanche, sans odeur, sans saveur, décomposée par la chaleur avant de fondre; insoluble dans tous les réactifs, excepté dans la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal ou réactif de Schweitzer (1). Immergée dans ce liquide, elle se gonfle puis se dissout; l'eau, les acides étendus, la précipitent sous forme d'une masse gélatineuse, qui lavée à l'alcool et desséchée devient pulvérulente, blanche, ténue, et possède toutes les propriétés de la cellulose.

Soumise à la distillation sèche, elle fournit des gaz, de l'acide acétique, de l'esprit de bois, de l'acétone, des carbures d'hydrogène, des créosotes, etc.; ce sont

(1) On prépare la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal en introduisant du cuivre métallique dans une allonge ou un entonnoir et en y faisant passer à plusieurs reprises de l'ammoniaque liquide.

les mêmes produits qu'on retire du bois par la distillation sèche.

Les alcalis caustiques et concentrés gonflent la cellulose à froid, et ne la désagrégent que très-lentement et d'une manière superficielle.

Un mélange de cellulose et de potasse caustique, humecté d'eau, fournit à la distillation de l'esprit de bois; traitée par la potasse fondante ou la soude, la cellulose donne de l'acide oxalique. Ce fait signalé par Gay-Lussac est devenu récemment la base d'un procédé industriel pour préparer l'acide oxalique avec la sciure de bois.

Sous l'influence de l'acide sulfurique, la cellulose subit des transformations diverses, suivant la température et suivant la concentration de l'acide.

Si l'on plonge du papier pendant une ou deux minutes dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, qu'on lave avec soin et qu'on fasse sécher, on obtient un papier, qui a l'aspect du parchemin animal, et peut remplacer celui-ci dans ses usages.

Le *papier-parchemin* ou *parchemin végétal* est très-hygrométrique; il gagne en souplesse et en ténacité par l'absorption de l'humidité; sa résistance à la rupture est cinq fois plus forte que celle du papier et les 2/3 de celle du parchemin animal. Plongé dans l'eau, il devient mou et gras au toucher; l'eau ne filtre pas à travers ce papier, mais transsude par endosmose.

Un contact plus prolongé de l'acide sulfurique et de la cellulose la convertit partiellement en amidon; elle a en effet acquis la propriété de bleuir par l'iode. Enfin l'acide sulfurique à froid finit par dissoudre complétement la cellulose, et en étendant la liqueur d'eau, la saturant par la chaux, on constate qu'elle renferme de la dextrine. Si l'on soumet à l'ébullition la solution de cellulose dans l'acide sulfurique, c'est alors

du glucose qui prend naissance. Il est donc possible de convertir la sciure de bois en glucose et ultérieurement en alcool ; de nombreux essais ont été faits pour rendre cette transformation pratique, mais jusqu'à présent les frais de main-d'œuvre ont empêché qu'elle devienne industrielle.

165. La cellulose donne avec l'acide azotique fumant un dérivé nitré, appelé *pyroxyline*, *coton-poudre* ou *fulmi-coton*.

La *pyroxyline* se prépare d'ordinaire avec le coton cardé qu'on immerge dans un mélange de 1 volume d'acide azotique fumant et 2 volumes d'acide sulfurique; on le laisse tremper quelques instants, et on le lave à grande eau.

Le coton-poudre a l'aspect du coton ordinaire, mais il est jaunâtre et rude au toucher; il est très-inflammable et brûle sans résidu, en dégageant une masse de produits gazeux ; aussi produit-il tous les effets de la poudre. C'est un mélange de dérivés nitrés de la cellulose $n\ C^6H^8O^5(AzO^2)^2$, et $nC^6H^7O^5(AzO^2)^3$.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le réactif de Schweitzer. Ses propriétés et sa composition varient suivant le mode de préparation. On peut obtenir un coton-poudre soluble dans un mélange d'éther et d'alcool en prenant 4 parties de salpêtre, 3 parties d'acide sulfurique ordinaire, 3 parties d'acide sulfurique fumant, et plongeant le coton dans ce mélange pendant 5 ou 10 minutes à une température de 70°, puis lavant à grande eau et le séchant. Sa solution dans l'alcool et l'éther fournit le collodion, formé de 2 parties de coton-poudre, 20 parties d'alcool et 80 parties d'éther.

Le collodion à l'évaporation abandonne le coton-poudre en une pellicule mince, imperméable et très-adhérente ; en solution plus étendue, il est très-em-

ployé en photographie. On s'en sert en médecine pour mettre des surfaces à l'abri du contact de l'air. Comme la pellicule de coton-poudre est sujette à se fendiller, on la rend plus souple et plus extensible en ajoutant au collodion un peu de térébenthine et d'huile de ricin; c'est ce qu'on appelle le *collodion élastique*.

166. TUNICINE. — La tunicine se rapproche de la cellulose dont elle a la composition et la plupart des propriétés; elle ne se dissout que difficilement dans la solution d'oxyde de cuivre ammoniacale.

Elle constitue l'enveloppe des *Tuniciers* et des *Ascidies*, de la famille des Rayonnés. On l'isole en faisant successivement bouillir cette enveloppe avec de l'acide chlorhydrique et de la potasse caustique. Lavée et séchée, c'est une masse blanche, que l'iode colore en jaune, et qui, soumise à l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, fournit un glucose fermentescible.

167. On rattache encore aux matières amyloïdes et cellulosiques diverses substances, dont la composition centésimale est représentée par $n\ C^6H^{10}O^5$, et qui toutes ont le caractère connu de se convertir en glucoses fermentescibles par l'acide sulfurique étendu; ce sont : la lichénine, les gommes, les mucilages.

168. La *lichénine* s'extrait des lichens par l'ébullition avec l'eau; la liqueur filtrée bouillante donne avec l'alcool un précipité blanc se desséchant en une masse transparente, jaunâtre. La lichénine se dissout dans l'eau bouillante; la solution se prend en gelée par le refroidissement; l'acide azotique étendu la convertit entièrement en acide oxalique.

Les *gommes* sont des substances amorphes, vitreuses, d'une saveur fade, insolubles dans l'alcool, donnant avec l'eau des liquides épais; l'acide azotique les convertit en acide oxalique et en acide mucique.

Elles existent dans un grand nombre de végétaux, et exsudent du tronc et des branches de plusieurs arbres de la famille des Légumineuses et de celle des Rosacées.

La gomme la plus pure est la gomme arabique, fournie par l'*Acacia vera;* c'est une combinaison de chaux et d'une matière isomérique avec l'amidon, appelée acide gummique.

Les solutions aqueuses de gomme dévient à gauche la lumière polarisée; par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, elles donnent de la dextrine, puis du glucose. L'addition de chlorure ferrique les fait prendre en masse; cette propriété permet de distinguer facilement le sirop de gomme du sirop de glucose, par lequel on le remplace quelquefois.

La gomme de Bassora a la propriété des mucilages, de se gonfler dans l'eau sans s'y dissoudre : avec l'acide azotique, elle fournit beaucoup d'acide mucique.

Les *mucilages* sont des matières gommeuses, qui existent mélangées à de la gomme soluble dans un grand nombre de plantes, dites émollientes, telles que la guimauve, les semences de lin, etc. Ils se gonflent dans l'eau sans s'y dissoudre.

169. On peut résumer les hydrates de charbon que nous avons rattachés à la mannite, dans le tableau suivant :

GLUCOSES	SACCHAROSES	AMYLOSES
$C^6H^{12}O^6$	$C^{12}H^{22}O^{11} = 2C^6H^{12}O^6 - H^2O$.	$nC^6H^{12}O^6 - nH^2O$
—	—	—
Glucoses vrais, fermentescibles.		
Glucose ordinaire (sucre de raisin ou dextrose).	Sucre de canne.	Amidon $C^{18}H^{30}O^{15}$.
Lévulose.	Lactose (sucre de lait).	Dextrine $C^{12}H^{20}O^{10}$.
Galactose.	Mélitose.	Inuline
Mannitose.	Mélézitose.	Glycogène
—	Tréhalose ou mycose.	Cellulose
Composés isomères et non fermentescibles.	Synanthrose.	Tunicine } $nC^6H^{10}O^5$.
Inosite.		Lichénine
Sorbine.		Gommes
Eucalyne.		Mucilages

CHAPITRE XV

COMPOSÉS AROMATIQUES

Benzine. — Nitrobenzine. — Aniline. — Phénol. — Acide picrique. — Homologues de la benzine. — Toluène. — Essence d'amandes amères. — Acide benzoïque.

170. **Composés aromatiques.** — Les composés dont le carbure d'hydrogène benzine, (C^6H^6) est, pour ainsi dire, le noyau, constituent une série de corps importants, présentant un ensemble de réactions spéciales. Comme ils ont tous une odeur forte et aromatique, qu'ils comprennent un grand nombre d'essences naturelles (essences d'amandes amères, d'anis, de reine-des-prés, de cannelle, etc.), on les a désignés sous le nom de composés aromatiques. Cette dénomination, d'abord vague et indéterminée, s'applique aujourd'hui à tous les corps dont la benzine est l'hydrocarbure fondamental.

171. **Benzine.** C^6H^6. — Découverte en 1825 par Faraday, qui la rencontra dans les produits de la distillation sèche des huiles, et l'appela quadricarbure d'hydrogène, etc., elle fut obtenue ultérieurement par Mitscherlich en distillant l'acide benzoïque avec un excès de chaux, et reçut alors le nom de benzine :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Mansfield, en 1847, sut la retirer industriellement,

du goudron de houille, qui en fournit de notables quantités.

On se procure rapidement de la benzine par la distillation à une douce chaleur d'un mélange d'acide benzoïque et de trois fois son poids de chaux vive; le produit, lavé à la potasse, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, est de la benzine pure. Aujourd'hui l'industrie fournit de la benzine pure obtenue par la distillation fractionnée des huiles de goudron de houille (1).

M. Berthelot a réalisé la synthèse de la benzine en exposant l'acétylène (2) à une température voisine du rouge sombre :

$$3C^2H^2 = C^6H^6$$

Acétylène. Benzine.

La benzine est un liquide limpide, incolore, d'une odeur agréable quand elle est pure, plus légère que l'eau, d'une densité de 0,88 à 15°. Elle bout à 81°; à la température de 0°, elle se solidifie en lames groupées sous forme de feuilles de fougère. Presque insoluble dans l'eau, elle lui communique son odeur; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle dissout l'iode, le soufre, le phosphore, le camphre et un grand nombre de matières organiques riches en carbone.

(1) Ce qu'on désigne dans le commerce sous le simple nom de benzine, de benzol, ou benzine commerciale, est un mélange de benzine et d'hydrocarbures voisins, mélange souvent très-peu riche en benzine C^6H^6.

(2) L'acétylène C^2H^2 est un gaz incolore, d'une odeur désagréable, assez soluble dans l'eau, qui se produit dans la combustion incomplète d'une foule de substances organiques riches en carbone. M. Berthelot l'a reproduit par l'union directe du charbon et de l'hydrogène, sous l'influence de l'électricité. L'acétylène est absorbé par le protochlorure de cuivre ammoniacal, en donnant un dépôt brun d'acétylénure de cuivre.

Elle brûle avec une flamme brillante et fuligineuse.

Le chlore et le brome agissent sur la benzine; si l'on opère au soleil, la benzine fixe six atomes de chlore ou de brome. L'hexachlorure de benzine, $C^6H^6Cl^6$, et l'hexabromure $C^6H^6Br^6$, sont des corps cristallisés qui, par l'ébullition avec la potasse alcoolique, perdent trois molécules d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, en fournissant des dérivés de substitution :

$C^6H^6Cl^6$	+	$3KHO$	=	$C^6H^3Cl^3$	+	$3KCl$	+	$3H^2O$
Hexachlorure de benzine.		Potasse.		Benzine trichlorée.		Chlorure de potassium.		Eau.
$C^6H^6Br^6$	+	$3KHO$	=	$C^6H^3Br^3$	+	$3KBr$	+	$3H^2O$
Hexabromure de benzine.		Potasse.		Benzine tribromée.		Bromure de potassium.		Eau.

Lorsqu'à la lumière diffuse on dirige dans la benzine un courant de chlore ou qu'on y verse du brome, on obtient des produits de substitution chlorés ou bromés :

C^6H^6	+	Cl^2	=	C^6H^5Cl	+	HCl
Benzine.		Chlore.		Benzine monochlorée.		Acide chlorhydrique.
C^6H^5Cl	+	Cl^2	=	$C^6H^4Cl^2$	+	HCl
Benzine chlorée.		Chlore.		Benzine bichlorée.		Acide chlorhydrique.

On connaît toute la série des composés dérivant de la benzine par substitution du chlore à l'hydrogène (Jungfleisch).

Un caractère spécial des dérivés chlorés de la benzine est leur grande stabilité en présence des réactifs. Nous savons que l'hydrure de méthyle chloré ou chlorure de méthyle, traité par la potasse, donne du chlorure de potassium et de l'alcool méthylique; il n'en est pas de même de la benzine chlorée, car chauffée avec de la potasse à des températures très-élevées, elle n'est pas attaquée. Ce caractère important de stabilité se re-

trouve dans certains dérivés chlorés des hydrocarbures homologues de la benzine.

Versée dans l'acide azotique fumant et refroidi, la benzine s'y dissout, et l'eau précipite de la solution un dérivé nitré, la nitrobenzine :

$$C^6H^6 + AzO^3H = C^6H^5(AzO^2) + H^2O$$

Benzine. Acide azotique. Nitrobenzine. Eau.

La benzine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et la liqueur renferme de l'acide phénylsulfureux, avec un excès d'acide sulfurique :

$$C^6H^6 + SO^4H^2 = C^6H^5,SO^3H + H^2O$$

Benzine. Acide sulfurique. Acide phényl-sulfureux. Eau.

En saturant le mélange par la baryte, on précipite l'excès d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte insoluble, et il reste en solution du phénylsulfite de baryum, qui, additionné de sulfate de potasse, se transforme par double décomposition en phénylsulfite de potasse.

Le phénylsulfite, desséché et chauffé avec un excès de potasse à la température de fusion de celle-ci, se décompose en donnant du sulfite de potasse et un nouveau composé, l'hydrate de phényle ou phénol C^6H^6O. Le phénol dérive donc de la benzine par substitution d'un groupe OH à un atome d'hydrogène ; il est à la benzine ce que l'alcool méthylique est à l'hydrure de méthyle :

C^2H^4 Hydrure de méthyle.	C^2H^3,OH Alcool méthylique.
C^6H^6 Benzine.	C^6H^5,OH Phénol.

Néanmoins, l'analogie n'est pas complète ; l'hydrate

de phényle n'est pas un véritable alcool, il représente une fonction propre, qui ne se confond ni avec la fonction alcool, ni avec la fonction acide. (Voy. PHÉNOL, § 174.)

172. Nitrobenzine. — On la fabrique en grande quantité dans l'industrie pour l'obtention de l'aniline et des couleurs d'aniline, en versant lentement 2 parties de benzine dans un mélange refroidi de 2 parties d'acide azotique et de 1 partie d'acide sulfurique, précipitant la solution par l'eau et lavant avec soin l'huile dense qui se sépare.

La nitrobenzine est un liquide légèrement jaunâtre, d'une saveur douce, d'une odeur agréable d'essence d'amandes amères; elle est employée dans la parfumerie commune pour remplacer cette essence, et désignée commercialement sous le nom d'*essence de mirbane*. Elle bout à 219°; elle est toxique. Sa principale réaction est celle que lui font subir les agents qui dégagent de l'hydrogène, comme l'acide acétique et le fer; elle remplace ses 2 atomes d'oxygène par deux d'hydrogène, et le corps qui résulte de cette action est une ammoniaque composée, l'aniline ou phénylamine, dans laquelle le groupe C^6H^5 fonctionne comme monoatomique :

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5(AzO^2)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^6} = \underset{\substack{\text{Aniline}\\ \text{(phénylamine).}}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\ H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

La transformation de la nitrobenzine en ammoniaque composée a été découverte par M. Zinin; cette réaction est des plus importantes, car elle est générale, et se produit avec tous les dérivés nitrés des corps qui renferment le radical phényle; elle a permis de préparer un

grand nombre d'ammoniaques composées de la série aromatique.

173. **Aniline.** (*Phénylamine, Amidobenzine*) C^6H^7Az. — On la rencontre dans les produits de la distillation de l'indigo, de la houille. L'industrie en consomme des quantités considérables et se la procure, suivant la réaction due à Zinin, en traitant la nitrobenzine par les agents réducteurs.

Le procédé le plus pratique consiste à mélanger de la nitrobenzine avec de l'acide acétique et de la limaille de fer; le fer, en se dissolvant dans l'acide acétique, dégage de l'hydrogène, qui réduit la nitrobenzine en aniline. La réaction se déclare seule, et la plus grande partie du produit passe dans le récipient; on le reverse dans la cornue, on distille à siccité, et au résidu on ajoute de la chaux pour mettre en liberté une portion d'aniline qui s'y trouve à l'état d'acétate, et l'on distille. Les produits des deux distillations étant réunis, renferment toute l'aniline formée; on la sépare par décantation du liquide aqueux qui la surnage. Dans l'industrie, on traite en une seule fois 125 kilogrammes de nitrobenzine par 180 kilogrammes de fonte pulvérisée et 10 kilogrammes d'acide acétique; la réduction est complète au bout de douze heures.

L'aniline pure est un liquide incolore, réfringent, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre; elle est plus dense que l'eau, et bout à 184°. Elle brunit à l'air; elle précipite les sels de zinc, d'alumine, de fer, et coagule l'albumine. Elle dissout de l'eau, dont il est très-difficile de la priver entièrement; elle est très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles. Ses sels sont bien définis et cristallisables.

Comme toutes les ammoniaques primaires (voy. § 43),

elle fournit des ammoniaques secondaires, tertiaires, et des iodures de tétrammonium par l'action des iodures alcooliques.

$$Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right. + C^2H^5I = \left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.\right)HI$$

Aniline. Iodure d'éthyle. Iodhydrate d'éthylaniline.

$$Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right. + C^2H^5I = \left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.\right)HI$$

Éthylaniline. Iodure d'éthyle. Iodhydrate de diéthylaniline.

$$Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right. + C^2H^5I = \left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right.\right)I$$

Diéthylaniline. Iodure d'éthyle. Iodure de triéthylphénylammonium.

L'aniline oxydée par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique ou par le chlorure de chaux donne naissance à une coloration violette. Perkin le premier a utilisé les réactions colorées de l'aniline, et en mettant dans le commerce le violet d'aniline au bichromate de potasse, a fondé l'industrie des matières colorantes dérivées de l'aniline. Cette industrie, qui n'a pas quinze ans de date, a pris une extension considérable, et il se fabrique annuellement en Europe près de 100 millions de francs de ces matières colorantes artificielles.

Elles ne sont pas toutes obtenues avec l'aniline pure; la plupart résultent de l'action des réactifs sur un mélange d'aniline C^6H^7Az et de son homologue supérieur, la toluidine C^7H^9Az; mélange qui constitue l'aniline commerciale pour couleurs. Cette aniline commerciale se prépare en nitrant des huiles de houille appelées benzols, formées de proportions variables de benzine C^6H^6 et de toluène C^7H^8, et en réduisant les dérivés nitrés par l'acide acétique et le fer.

L'aniline du commerce traitée par des agents oxy-

dants (azotate de mercure, acide arsénique), donne la belle couleur rouge connue sous le nom de *fuchsine* ou *rosaniline*. La rosaniline, soumise à l'action de l'iodure d'éthyle, fournit une magnifique substance violette; traitée par l'hyposulfite de soude ou les sulfures alcalins, elle se convertit en une matière verte, qui conserve sa teinte et son éclat à la lumière (vert lumière). Enfin, chauffée avec un excès d'aniline, elle se transforme en un beau bleu appelé *bleu de Lyon*. De plus on fabrique des matières colorantes avec des dérivés de l'aniline; le violet le plus beau et le seul employé aujourd'hui (violet de Paris) est obtenu avec le chlorhydrate de méthylaniline mêlé avec du sable, et chauffé au contact de l'air. Nous ne pouvons que signaler l'existence de ces matières colorantes.

174. **Phénol** C^6H^6O. — Il existe tout formé dans le goudron de houille; on l'en isole facilement en distillant les goudrons, recueillant les produits qui passent entre 160° et 200°, et les additionnant d'une solution de potasse. Le phénol se dissout dans l'alcali, tandis que les hydrocarbures surnagent; on décante la solution alcaline et on la neutralise par l'acide chlorhydrique, le phénol se précipite; on le lave, on le sèche et on le rectifie de manière à recueillir ce qui passe vers 190°. Ce produit est refroidi à — 10°; le phénol se solidifie et par égouttage abandonne les liquides dont il peut être mélangé.

L'acide phényl-sulfureux qu'on obtient avec la benzine et l'acide sulfurique (§ 170) étant neutralisé par la potasse, desséché et fondu avec un excès de potasse caustique, se décompose en sulfite de potassium et en phénol :

$$C^6H^5SO^3K + KHO = C^6H^5,OH + SO^3K^2$$

Phénylsulfite de potasse. Potasse. Phénol. Sulfite de potasse.

La masse est épuisée par l'eau; le phénol dissous dans la potasse en est précipité par l'acide chlorhydrique, et purifié comme précédemment.

Le phénol ou hydrate de phényle C^6H^5,OH, appelé improprement *acide phénique*, *acide carbolique*, *alcool phénique*, a été tour à tour considéré comme un acide ou comme un alcool; par ses réactions, il a des points plus nombreux d'analogie avec les alcools, mais il ne saurait être confondu avec eux. Il représente une fonction nouvelle, la fonction *phénol.*

Le phénol est solide, cristallisé; il fond à 34°, bout à 188° et se colore à l'air. Son odeur est désagréable, sa saveur caustique. Appliqué sur l'épiderme, il l'attaque rapidement en y formant des taches blanches. Il se dissout dans 20 fois son poids d'eau, et cette solution plus ou moins étendue est employée en médecine comme antiseptique sous le nom d'eau phéniquée. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Il est neutre aux papiers réactifs, mais il se combine avec la potasse et la soude; ces combinaisons cristallisées et solubles dans l'eau sont peu stables, et ne sauraient être considérées comme de véritables sels. Cette propriété du phénol de se combiner aux alcalis l'avait fait primitivement regarder comme un acide.

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne du chlorure de phényle, en remplaçant OH par Cl, et cette réaction le rapproche des alcools :

$$CH^3,OH + PhCl^5 = CH^3Cl + PhOCl^3 + HCl$$

Alcool méthylique. Perchlorure de phosphore. Chlorure de méthyle. Oxychlorure de phosphore. Acide chlorhydrique.

$$C^6H^5,OH + PhCl^5 = C^6H^5Cl + PhOCl^3 + HCl$$

Phénol. Perchlorure de phosphore. Chlorure de phényle. Oxychlorure de phosphore. Acide chlorhydrique.

Cette analogie n'est que superficielle, car le chlorure de phényle, identique avec la benzine monochlorée, est excessivement stable, ne se prête pas aux doubles décompositions, et ne présente, en un mot, aucun des caractères des éthers chlorhydriques.

Le phénol traité par un chlorure d'acide donne un éther et de l'acide chlorhydrique, comme le ferait un alcool,

$$CH^3,OH + C^2H^3OCl = CH^3,C^2H^3O^2 + HCl$$

Alcool méthylique. — Chlorure d'acétyle. — Acétate de méthyle. — Acide chlorhydrique.

$$C^6H^5,OH + C^2H^3OCl = C^6H^5,C^2H^3O^2 + HCl$$

Phénol. — Chlorure d'acétyle. — Acétate de phényle. — Acide chlorhydrique.

mais il diffère encore des alcools, car il ne s'éthérifie pas comme eux par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique. Par l'action des oxydants, il ne donne ni aldéhyde, ni acide.

Il donne avec le chlore, le brome, l'acide azotique des dérivés de substitution :

C^6H^4Cl,OH Phénol chloré. — $C^6H^3Cl^2,OH$ Phénol bichloré. — C^6H^4Br,OH Phénol bromé.

$C^6H^4(AzO^2),OH$ Nitrophénol. — $C^6H^2(AzO^2)^3,OH$, etc. Trinitrophénol (acide picrique).

Lorsque dans du phénol on dirige un courant de gaz carbonique, en même temps qu'on y projette du sodium, il y a combinaison directe, et production de salicylate de sodium :

$$C^6H^6O + CO^2 + Na = C^7H^5O^3Na + H$$

Phénol. — Acide carbonique. — Sodium. — Salicylate de sodium. — Hydrogène.

Tous les corps qui remplissent la fonction *phénol*, homologues ou non du phénol ordinaire, ont ces propriétés caractéristiques de la fonction :

1° De se combiner avec les alcalis;

2° De remplacer leur oxhydrile par le chlore, lorsqu'on les traite par le perchlorure de phosphore, en fournissant des composés très-stables et non saponifiables.

3° De fournir des dérivés chlorés, bromés, nitrés par substitution directe;

4° De fixer l'acide carbonique en présence du sodium.

Le phénol ou acide phénique possède à un haut degré des propriétés antiseptiques; c'est à lui que le coaltar saponiné, le plâtre mélangé de goudron, doivent leur action antiputride. Il coagule l'albumine et rend les peaux imputrescibles; il empêche le développement des êtres organisés inférieurs, parasites, moisissures, etc. Dans ces derniers temps, on a voulu l'ériger en spécifique universel, et il n'y a pas de maladies virulentes ou infectieuses contre lesquelles on ne l'ait déclaré un remède souverain; il a été accueilli avec le même enthousiasme que la créosote, bien oubliée depuis, l'a été, il y a une quarantaine d'années. Néanmoins, de toutes ces recherches il restera de bonnes observations, et l'acide phénique a sa place marquée dans la thérapeutique comme caustique, désinfectant et antiseptique. On doit ne l'administrer à l'intérieur qu'à dose modérée, car il est toxique.

175. TRINITROPHÉNOL (*acide picrique ou trinitrophénique*) $C^6H^3(AzO^2)^3,OH$. — On dissout le phénol dans de l'acide azotique concentré, et l'on fait bouillir la solution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; le liquide, en se refroidissant, se prend en une masse d'acide picrique brut. On le purifie en le transformant en picrate d'ammoniaque, faisant cristalliser ce sel et le décomposant par l'acide sulfurique en excès.

L'action de l'acide azotique sur l'indigo, le benjoin, l'aloès, la soie, fournit également de l'acide picrique.

L'acide picrique a une saveur acide et amère (πικρος, amer); il est peu soluble dans l'eau à froid, soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise en aiguilles prismatiques jaune-citron. Chauffé doucement et en petite quantité, il fond, puis se sublime; par l'application brusque de la chaleur, il se décompose avec explosion.

Il possède une réaction acide, et se combine avec les bases en donnant des sels cristallisés, tous colorés en jaune. Les picrates détonent violemment, quand on les porte à une température élevée; ils ne détonent par le choc que mélangés avec d'autres sels, comme le chlorate de potasse: le picrate d'ammoniaque et le chlorate de potasse donnent une poudre très-explosive, employée comme poudre de mine, et comme poudre de guerre pour la fabrication des torpilles.

Son pouvoir colorant est intense; l'eau qui n'en renferme qu'un millionième a encore une couleur jaune très-marquée; il se fixe directement sur la soie et la laine et les teint en jaune, sans l'intermédiaire d'aucun mordant. Il est très-usité dans la teinture; il ne se fixe pas sur les fibres végétales.

L'acide picrique et le picrate de potasse ont été vantés dans le traitement des fièvres intermittentes; leur emploi ne s'est pas généralisé. Les malades qui ont absorbé de l'acide picrique sont colorés en jaune, comme s'ils étaient atteints d'ictère.

La benzine, le phénol, le chlorure de phényle, l'aniline, présentent entre eux les mêmes relations qu'un hydrocarbure saturé et ses dérivés :

CH^4	CH^3,OH	CH^3Cl	CH^3,AzH^2
Hydrure de méthyle.	Alcool méthylique.	Chlorure de méthyle.	Méthylamine.
C^6H^6	C^6H^5,OH	C^6H^5Cl	C^6H^5,AzH^2
Benzine.	Phénol.	Chlorure de phényle.	Aniline.

Là se bornent les analogies; la benzine offre dans ses propriétés un caractère spécial, qu'on ne retrouve pas dans les hydrocarbures saturés; le phénol se sépare nettement des alcools, le chlorure de phényle n'est pas un éther chlorhydrique ; l'aniline elle-même subit une série de transformations dont on ne retrouve pas les analogues dans la méthylamine.

176. **Homologues de la benzine.** — Les hydrocarbures homologues de la benzine se trouvent en grande partie dans les huiles de goudron de houille, et en sont isolés par des distillations fractionnées. On peut les reproduire en laissant en contact de la benzine bromée avec l'iodure d'un radical alcoolique et du sodium :

$$C^6H^5Br + CH^3I + Na^2 = C^6H^5,CH^3 + NaBr + NaI$$

C^6H^5Br	CH^3I	Na^2	C^6H^5,CH^3	$NaBr$	NaI
Benzine bromée.	Iodure de méthyle.	Sodium.	Méthylbenzine (toluène).	Bromure de sodium.	Iodure de sodium.

De même, le toluène bromé $C^6H^4Br\,CH^3$ dans les mêmes conditions donne la diméthylbenzine (xylène) $C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)^2$.

Cette synthèse des hydrocarbures homologues de la benzine indique leur constitution; ils prennent naissance par la substitution d'un ou plusieurs radicaux alcooliques à un ou plusieurs atomes de la benzine :

C^6H^6
Benzine.

$C^6H^5CH^3 = C^7H^8$
Méthylbenzine (toluène).

$C^6H^5C^2H^5 = C^8H^{10}$
Éthylbenzine.

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. = C^8H^{10}$
Diméthylbenzine, ou xylène.

$C^6H^5C^3H^7 = C^9H^{12}$
Propylbenzine.

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right. = C^9H^{12}$, etc.
Méthyléthylbenzine.

La nature et le nombre différents des radicaux alcooliques substitués dans la benzine sont la cause de nombreuses isoméries dans ces hydrocarbures, qui ont pour formule générale C^nH^{2n-6}.

Tous, lorsqu'ils sont soumis à l'influence des réactifs, donnent naissance à des composés d'ordre différent, suivant que l'action du réactif se porte sur le groupe, résidu de la benzine, ou sur le radical alcoolique ; prenons comme exemple le toluène ou méthylbenzine $C^7H^8 = C^6H^5,CH^3$.

Le toluène, dissous à froid dans l'acide azotique, donne le nitrotoluène $C^7H^7(AzO^2) = C^6H^4(AzO^2)CH^3$; ce nitrotoluène réduit par l'acide acétique et le fer passe à l'état d'amidotoluène ou toluidine $AzH^2,C^6H^4CH^3$, jouissant de propriétés semblables à celles de l'aniline. Traité à froid par le chlore ou le brome, le toluène fournit un dérivé chloré ou bromé, stable comme le dérivé correspondant de la benzine, et n'ayant aucune des propriétés d'un éther chlorhydrique. Il se dissout dans l'acide sulfurique, et l'acide sulfoconjugué, fondu avec un excès de potasse, se convertit en un homologue du phénol, le crésylol $C^7H^8O = C^6H^4(CH^3),OH$ ayant les propriétés caractéristiques des phénols. Dans cette série de réactions, le toluène se comporte absolument comme la benzine, et fournit une série de dérivés véritablement homologues des dérivés de la benzine, et remplissant les mêmes fonctions :

C^6H^6 Benzine.	$C^6H^5,CH^3 = C^7H^8$ Toluène (méthylbenzine).
$C^6H^5(AzO^2)$ Nitrobenzine.	$C^6H^4(AzO^2)CH^3 = C^7H^7(AzO^2)$ Nitrotoluène.
$C^6H^5AzH^2$ Aniline.	$C^6H^4(AzH^2)CH^3 = C^7H^7,AzH^2$ Toluidine.
C^6H^5Cl Benzine chlorée.	$C^6H^4Cl,CH^3 = C^7H^7Cl$ Toluène chloré.
C^6H^5,OH Phénol.	$C^6H^4(OH)CH^3 = C^7H^7,OH$ Crésylol, ou phénol crésylique.

Si au contraire on arrive à faire porter l'action des réactifs sur le radical alcoolique, les dérivés seront tout différents, et, par l'ensemble de leurs propriétés, rappelleront les composés de la série grasse.

Qu'au lieu de diriger du chlore dans du toluène refroidi, ce qui donne un toluène chloré analogue à la benzine chlorée, on traite l'hydrocarbure à l'ébullition par le chlore, le toluène monochloré obtenu a une autre odeur, un autre point d'ébullition; il se prête facilement aux doubles décompositions, et se comporte comme un véritable éther chlorhydrique. La substitution du chlore s'est opérée dans le groupe alcoolique méthyle. Par l'action à froid ou à chaud du chlore, il y a donc production de deux isomères de fonctions différentes, dont les formules qui suivent indiquent la constitution :

$C^6H^4Cl,CH^3 = C^7H^7Cl$	$C^6H^5,CH^2Cl = C^7H^7Cl$
Toluène chloré.	Chlorure de benzyle.

Le chlorure de benzyle est en effet un éther chlorhydrique, et ses réactions sont semblables à celles du chlorure de méthyle; comme lui, il peut être transformé en un véritable alcool, l'alcool benzylique C^7H^8O, qui est isomère du crésylol, et qui par oxydation donne une aldéhyde, l'aldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoyle C^7H^6O, un acide, l'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, etc. (Voy. § 178.)

Il est permis, par cet ordre de réactions, de comparer le toluène à l'hydrure de méthyle; les composés qu'ils fournissent sont analogues.

Le toluène ou méthylbenzine subit donc, suivant les conditions, deux séries de réactions différentes : les unes qui le rapprochent de la benzine, les autres qui le rapprochent de l'hydrure de méthyle.

Les formules suivantes indiquent le double rôle de la méthylbenzine :

DÉRIVÉS DE LA BENZINE.	DÉRIVÉS DU TOLUÈNE		DÉRIVÉS DE L'HYDRURE DE MÉTHYLE.
—	par le côté phényle.	par le côté méthyle.	—
C^6H^6 Benzine.	$CH^3,C^6H^5 = C^7H^8$ Toluène ou méthylbenzine.		CH^4 Hydrure de méthyle.
C^6H^5Cl Benzine chlorée.	$CH^3C^6H^4Cl$ Toluène chloré.	$C^6H^5CH^2Cl$ Chlorure de benzyle.	CH^3Cl Chlorure de méthyle.
C^6H^5,OH Phénol.	$CH^3C^6H^4,OH$ Crésylol.	$C^6H^5CH^2,OH$ Alcool benzylique.	CH^3,OH Alcool méthylique.
C^6H^5,AzH^2 Aniline.	$CH^3C^6H^4,AzH^2$ Toluidine.	$C^6H^5CH^2,AzH^2$ Benzylamine.	CH^3,AzH^2 Méthylamine.
$C^6H^5(AzO^2)$ Nitrobenzine.	$CH^3C^6H^4(AzO^2)$ Nitrotoluène.	. . . .	. . . . . .
. . . . . .	. . . .	$C^6H^5CO^2H$ Acide benzoïque.	CHO^2H Acide formique.

D'après le tableau précédent on voit : 1° que les deux ordres de réactions donnent naissance à un grand nombre d'isomères : la toluidine et la benzylamine ont également la formule $C^7H^7AzH^2$, etc.

2° Que les dérivés du toluène dans le groupe phényle représentent les dérivés correspondants de la benzine, dans lesquels un groupe CH^3 serait substitué à un atome d'hydrogène.

3° Que les dérivés du toluène dans le groupe méthyle, représentent les composés méthyliques, dont un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe phényle C^6H^5.

Tous les hydrocarbures homologues de la benzine subissent de même un double ordre de réactions, et fournissent des corps analogues à ceux de la benzine ou à ceux de la série grasse. Le nombre en est considérable,

nous nous contenterons d'en étudier quelques-uns qui présentent un intérêt direct.

177. Le *toluène ou méthylbenzine*, C^7H^8, bout à 111°; il est plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide, inflammable, et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Lorsque dans sa vapeur on dirige un courant de chlore, il donne un dérivé chloré, le *chlorure de benzyle*, C^7H^7Cl, liquide incolore, bouillant à 180°, irritant vivement les yeux, et présentant, comme nous l'avons dit, toutes les réactions d'un éther chlorhydrique. Maintenu en ébullition avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, le chlorure de benzyle se décompose avec production de chlorure de potassium et d'*acétate de benzyle;* celui-ci, véritable éther acétique, se saponifie, quand on le fait bouillir avec une solution concentrée de potasse, et se dédouble en acétate de potassium et alcool benzylique :

$$C^6H^5CH^2,Cl + C^2H^3O^2K = C^6H^5CH^2(C^2H^3O^2) + KCl$$

Chlorure de benzyle. — Acétate de potasse. — Acétate de benzyle. — Chlorure de potassium.

$$C^6H^5CH^2(C^2H^3O^2) + KHO = C^2H^3O^2K + C^6H^5CH^2,OH$$

Acétate de benzyle. — Potasse. — Acétate de potasse. — Alcool benzylique.

178. L'*alcool benzylique*, $C^7H^7,OH = (C^6H^5)CH^2,OH$, liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 204°, est un véritable alcool. Par oxydation, il fournit une aldéhyde et un acide, l'aldéhyde benzoïque et l'acide benzoïque :

$$C^7H^7,OH + O = C^7H^6O + H^2O$$

Alcool benzylique. — Oxygène. — Aldéhyde benzoïque. — Eau.

$$C^7H^7,OH + O^2 = C^7H^6O^2 + H^2O$$

Alcool benzylique. — Oxygène. — Acide benzoïque. — Eau.

179. **Aldéhyde benzoïque** (*Hydrure de benzoyle*), C^7H^6O. — L'essence d'amandes amères est une combinaison peu stable d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanhydrique. On en retire l'aldéhyde pure en agitant l'essence d'amandes amères avec du bisulfite de soude en solution concentrée ; il se sépare une combinaison cristalline d'aldéhyde benzoïque et de bisulfite de soude, qu'on laisse égoutter sur un filtre, que l'on comprime et que l'on décompose en la dissolvant dans l'eau bouillante, et ajoutant de la soude caustique ; l'aldéhyde se sépare, on la décante, on la sèche et on la rectifie.

L'essence d'amandes amères n'existe pas toute formée dans les amandes ; elle prend naissance lorsque celles-ci, après avoir été privées de leur huile grasse par expression, sont mises en contact avec de l'eau tiède, et que l'on soumet le mélange à la distillation ; l'essence passe avec les vapeurs d'eau et gagne le fond du récipient. Les amandes amères renferment un principe cristallisé, l'*amygdaline* $C^{20}H^{27}AzO^{11}$, et un ferment, l'*émulsine*, analogue à la diastase. En présence de l'eau, l'émulsine dédouble l'amygdaline en glucose, acide cyanhydrique et hydrure de benzoyle ; l'amygdaline est donc un glucoside :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Hydrure de benzoyle.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

Ce dédoublement de l'amygdaline a lieu également dans l'organisme. Si l'on fait absorber à un animal de l'amygdaline, puis des amandes douces qui contiennent de l'émulsine, il succombe bientôt empoisonné par l'acide cyanhydrique. On a cité aussi des cas de mort survenus chez des individus qui avaient ingéré une grande quantité d'amandes amères. L'essence d'amandes

amères est vénéneuse, elle doit son action toxique à l'acide cyanhydrique, l'hydrure de benzoyle étant inoffensif. Elle n'est pas employée en médecine à l'état de pureté; les eaux distillées de laurier-cerise, d'amandes amères, lui doivent leurs propriétés, et comme ces médicaments n'offrent pas une richesse constante en essence, il faut ne les manier qu'avec précaution. Les noyaux de pêches, de cerises, de prunes, d'abricots, renferment de l'amygdaline et de l'émulsine; c'est à l'acide cyanhydrique et à l'hydrure de benzoyle que le kirsch doit son odeur spéciale.

On peut préparer l'hydrure de benzoyle ou aldéhyde benzoïque, en partant du toluène, et en additionnant cette aldéhyde d'un peu d'acide cyanhydrique; on obtient ainsi un produit complétement identique avec l'essence d'amandes amères naturelle. Cette synthèse est due à M. Cannizzaro, qui a converti le toluène en alcool benzylique, ainsi que nous l'avons dit plus haut, et qui, par oxydation de cet alcool, a obtenu l'hydrure de benzoyle.

Cette transformation du toluène en hydrure de benzoyle, se fait plus directement par l'ébullition du chlorure de benzyle C^7H^7Cl, avec une solution aqueuse d'azotate de plomb; il se forme du chlorure de plomb et de l'hydrure de benzoyle, qui distille avec les vapeurs d'eau (Ch. Lauth et E. Grimaux).

L'hydrure de benzoyle est liquide, incolore, très-réfringent, d'une saveur mordicante, d'une odeur agréable, plus dense que l'eau. Il bout à 180° et se dissout dans 30 parties d'eau froide. Comme toutes les aldéhydes, il se combine aux bisulfites; au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et se convertit en acide benzoïque.

Lorsqu'on dirige sa vapeur dans un tube de porcelaine

rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, il se dédouble en oxyde de carbone et en benzine :

$$C^7H^6O = C^6H^6 + CO$$

Hydrure de benzoyle. — Benzine. — Oxyde de carbone.

Le chlore le transforme en chlorure de benzoyle, le brome en bromure de benzoyle C^7H^5O,Br : ces deux corps sont des chlorure et bromure d'un radical acide, aussi l'eau les décompose en acide benzoïque et acide chlorhydrique ou bromhydrique :

$$C^7H^5OCl + H^2O = C^7H^6O^2 + HCl$$

Chlorure de benzoyle. — Eau. — Acide benzoïque. — Acide chlorhydrique.

Chauffée avec une solution alcoolique de potasse, l'aldéhyde benzoïque fournit du benzoate de potasse et de l'alcool benzylique :

$$2C^7H^6O + KHO = C^7H^8O + C^7H^5O^2K$$

Hydrure de benzoyle. — Potasse. — Alcool benzylique. — Benzoate de potasse.

180. **Acide benzoïque.** $C^7H^6O^2 = C^6H^5,CO^2H$. — Cet acide représente l'acide phényl-formique :

$$CHO^2H \qquad C(C^6H^5)O^2H$$

Acide formique. — Acide benzoïque.

Il existe dans le benjoin; on l'en extrait en chauffant le benjoin grossièrement pulvérisé, dans une terrine plate, recouverte d'une feuille de papier à filtrer, et surmontée d'un cône en carton. L'acide benzoïque se sublime et se réunit sur les parois du cône en flocons blancs, légers, cristallins, appelés autrefois *fleurs de benjoin.* Scheele l'obtint plus avantageusement en faisant bouillir le benjoin avec un lait de chaux, filtrant la solution bouillante de benzoate calcique, la concentrant par évaporation et la précipitant par l'acide chlor-

hydrique. L'acide benzoïque se sépare; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'urine des herbivores renferme de l'acide hippurique, dérivé benzoïque du glycocolle (§ 115), et qui, bouilli avec les acides, se dédouble en acide benzoïque et en glycocolle; aussi prépare-t-on l'acide benzoïque en grandes quantités par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, de l'urine concentrée des chevaux et des vaches; cet acide benzoïque porte dans le commerce le nom d'acide benzoïque des herbivores.

On peut l'obtenir avec avantage en partant du toluène; le chlorure de benzyle bouilli avec de l'acide azotique étendu s'oxyde et se convertit en acide benzoïque; ce procédé est industriel. (Ch. Lauth et E. Grimaux).

L'acide benzoïque est blanc, cristallisé en longues aiguilles fusibles à 121°, se sublimant à 140°, distillant à 249°. Ses vapeurs excitent la toux. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 12 parties d'eau bouillante, et distille avec les vapeurs d'eau. Distillé avec un excès de chaux, il se décompose en acide carbonique et en benzine.

L'acide benzoïque introduit dans l'organisme s'élimine par les urines à l'état d'acide hippurique.

Il est monobasique, et donne des éthers et des sels. L'acide benzoïque et les benzoates ont été employés en médecine, le premier comme stimulant dans les affections chroniques des bronches; les sels ont été conseillés dans le traitement de la goutte et des affections calculeuses.

CHAPITRE XVI

COMPOSÉS AROMATIQUES

(suite)

Acides oxybenzoïques : Acide salicylique, Salicine; Acide gallique; Pyrogallol, Tannin. — Autres composés aromatiques : Indigo, Tyrosine, Camphres, Essence de térébenthine, Naphtaline, Anthracène, Alizarine.

181. **Acides oxybenzoïques.** — A l'acide benzoïque se rattachent : l'acide salicylique, qui est un acide oxybenzoïque $C^7H^6O^3$, et ses dérivés, la saligénine, la salicine, etc. ; l'acide gallique (acide trioxybenzoïque), $C^7H^6O^5$, à l'étude duquel se joint celle de l'acide pyrogallique et du tannin.

182. **Acide salicylique.** $C^7H^6O^3$. — C'est un acide oxybenzoïque. Il est du phénol, plus de l'acide carbonique, comme l'acide benzoïque est de la benzine, plus de l'acide carbonique. Il y a entre ces deux acides le même rapport qu'entre le phénol et la benzine.

C^6H^6 Benzine.	C^6H^5,OH Phénol.
$C^7H^6O^2 = C^6H^5,CO^2H$ Acide benzoïque.	$C^7H^6O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2H\end{matrix}\right.$ Acide salicylique.

Ces relations sont établies par les modes de formation de l'acide salicylique, qui prend naissance :

1° Quand on fond l'acide chlorobenzoïque avec de la potasse ;

$$C^7H^5ClO^2 + KHO = C^7H^6O^3 + KCl$$

Acide chloro-benzoïque. Potasse. Acide salicylique. Chlorure de potassium.

2° Quand on dirige dans du phénol doucement chauffé un courant de gaz carbonique, en même temps qu'on y projette du sodium :

$$C^6H^6O + Na + CO^2 = C^7H^5O^3Na + H$$

Phénol. Sodium. Gaz carbonique. Salicylate de sodium. Hydrogène.

L'acide salicylique se produit aussi dans l'action de la potasse fondante sur la salicine, de là le nom qui lui a été donné.

L'acide salicylique cristallise en gros prismes quadrilatères fusibles à 159°. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse colore les sels ferriques en violet foncé. Distillé brusquement, il se décompose en acide carbonique et en phénol : avec l'acide azotique, le chlore, le brome, l'iode, il donne des produits de substitution ; l'un d'eux, l'acide diiodosalicylique, $C^7H^4I^2O^3$, fondu avec la potasse, se convertit en acide gallique $C^7H^6O^5$, qui est par conséquent un acide trioxybenzoïque.

L'acide salicylique est monobasique et diatomique; il donne naissance à plusieurs séries d'éther, comme l'acide glycollique et l'acide lactique (1); l'éther méthylique neutre $C^7H^5O^3,CH^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2CH^3\end{matrix}\right.$ existe dans la nature, et constitue l'essence de *Gaultheria procumbens*

(1) Il est moitié acide, moitié phénol, de même que l'acide lactique est moitié acide, moitié alcool; l'acide salicylique est représenté par la formule $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2H\end{matrix}\right.$, qui indique son double caractère.

ou de *Wintergreen*, d'une odeur agréable, bouillant à 222°, et employée dans la parfumerie. L'essence de Wintergreen est la matière première avec laquelle on se procure d'ordinaire l'acide salicylique ; comme elle est un véritable éther, elle se dédouble par l'ébullition avec la potasse, en alcool méthylique et salicylate de potassium. (Cahours).

Les relations qu'on observe entre l'acide benzoïque, l'hydrure de benzoyle, et l'alcool benzylique, existent entre l'acide salicylique, l'hydrure de salicyle et la saligénine :

$C^7H^6O^2$ Acide benzoïque.	C^7H^6O Hydrure de benzoyle.	C^7H^8O Alcool benzylique.
$C^7H^6O^3$ Acide salicylique.	$C^7H^6O^2$ Hydrure de salicyle.	$C^7H^8O^2$ Saligénine.

L'*hydrure de salicyle* ou *aldéhyde salicylique* constitue une essence naturelle, l'*essence de Spirée ulmaire* ou de *Reine des Prés*, elle se produit aussi par l'oxydation de la salicine (Piria).

183. La *Saligénine* est un corps cristallisé, qui ne donne pas des réactions très-nettes, et dont on ne connaît pas d'éthers, quoiqu'il paraisse moitié alcool, moitié phénol; néanmoins par oxydation elle fournit l'hydrure de salicyle et l'acide salicylique, et présente avec eux les mêmes relations qu'un alcool avec son aldéhyde et son acide. La saligénine se produit dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'hydrure de salicyle; on l'obtient d'ordinaire par le dédoublement de la salicine.

184. SALICINE. $C^{13}H^{18}O^7$. — Elle existe toute formée dans les écorces de saule et de peuplier, et s'en extrait en épuisant par l'eau bouillante l'écorce de saule, concentrant les liqueurs, faisant digérer avec de la litharge

pour enlever les matières colorantes, filtrant et évaporant à consistance sirupeuse. La salicine cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, déviant à gauche le plan de polarisation; sa saveur est très-amère, c'est un glucoside, une sorte d'éther neutre formé par l'union d'une molécule de saligénine et d'une molécule de glucose, avec élimination d'une molécule d'eau. Sous l'influence de l'émulsine, ce ferment analogue à la diastase, qui existe dans les amandes, la salicine absorbe une molécule d'eau, et se dédouble en saligénine et en glucose :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{13}H^{18}O^{7}} + \underset{\text{Eau.}}{H^{2}O} = \underset{\text{Saligénine.}}{C^{7}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}}$$

Tous les corps neutres qui, en s'assimilant de l'eau, se dédoublent et fournissent entre autres produits du glucose, sont appelés *glucosides*. Les glucosides sont très-nombreux dans la nature.

La salicine, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, se colore en rouge; avec les oxydants, elle donne de l'hydrure de salicyle, et avec la potasse fondue, de l'acide salicylique. Dans ces réactions, elle se dédouble, et fournit les produits de transformation de la saligénine, tandis que le glucose est converti en acide formique ou en acide carbonique.

La salicine a joui d'une certaine réputation comme fébrifuge; elle réussit quelquefois contre les fièvres intermittentes simples, mais elle échoue complétement dans les fièvres graves; elle ne saurait, pas plus que les autres amers, remplacer le sulfate de quinine. Le vin d'écorce de saule est avantageusement prescrit comme tonique et fébrifuge, pour prévenir le retour des accès, lorsque la fièvre intermittente a cédé à la quinine.

185. **Acide gallique.** $C^{7}H^{6}O^{5} + 3H^{2}O$. — L'acide gal-

lique est un acide trioxybenzoïque ; il se forme par l'action de la potasse sur l'acide diiodosalicylique :

$$C^6H^2I^2\begin{cases}CO^2H\\OH\end{cases} + 2KHO = 2KI + C^6H^2\begin{cases}CO^2H\\(OH)^3\end{cases}$$

Acide diiodosalicylique.	Potasse.	Iodure de potassium.	Acide gallique.

Il fait partie de la série suivante :

$C^7H^6O^2$	$C^7H^6O^3$	$C^7H^6O^4$	$C^7H^6O^5$
Acide benzoïque.	Acide oxybenzoïque (salicylique).	Acide dioxybenzoïque (protocatéchique).	Acide trioxybenzoïque (gallique).

L'acide gallique s'obtient ordinairement comme produit du dédoublement du tannin que renferment les noix de galle.

Les noix de galle grossièrement pulvérisées sont humectées d'eau qu'on a soin de renouveler au fur et à mesure de son évaporation, et abandonnées pendant deux ou trois mois à une fermentation spontanée, par laquelle le tannin passe à l'état d'acide gallique. Quand elle est terminée, on exprime fortement la masse pour en chasser un liquide noir, dont elle est imprégnée, et on épuise le résidu par l'eau bouillante ; les solutions filtrées déposent de l'acide gallique cristallisé, qu'on achève de purifier par une nouvelle cristallisation.

On prépare plus rapidement l'acide gallique en faisant digérer le tannin pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique étendu de 8 ou 10 fois son poids d'eau; la liqueur concentrée lentement dépose des cristaux d'acide gallique.

L'acide gallique est en aiguilles soyeuses, renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation, $C^7H^6O^5 + 3H^2O$, qu'il perd à 100°. Il est inodore, d'une saveur astringente et acide, soluble dans 3 parties d'eau bouillante

et 100 parties d'eau froide, très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Il est très-oxydable, sa solution aqueuse se colore et se décompose au contact de l'air; cette altération est très-rapide en présence des alcalis. Elle réduit les sels d'or et d'argent et colore les sels ferriques en bleu; elle précipite la solution d'émétique, mais ne précipite ni la gélatine, ni les alcalis végétaux, comme le fait la solution de tannin.

L'acide gallique est monobasique et tétratomique; traité en solution alcoolique par un courant d'acide chlorhydrique, il fournit l'éther monoéthylique neutre, $C^7H^5O^5 (C^2H^5)$, cristallisé en prismes obliques à base rhombe, fusibles à 158°. (E. Grimaux).

Soumis à l'action du chlorure d'acétyle, il donne un dérivé tétracétylé $C^7H^2O^5 (C^2H^3O^2)^4$.

Il ne distille pas sans altération, mais se décompose en acide carbonique et acide pyrogallique :

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^7H^6O^5} = \underset{\text{Acide pyrogallique.}}{C^6H^6O^3} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2}$$

186. Le *Pyrogallol* $C^6H^6O^3$, appelé improprement *acide pyrogallique*, est un phénol triatomique, qu'on obtient par la distillation sèche de l'acide gallique, mêlé avec le double de son poids de pierre ponce, et chauffé à 210°-215° dans une cornue traversée par un courant d'acide carbonique. On retire 31 à 32 pour 100 de pyrogallol, du poids de l'acide gallique.

Il est en aiguilles blanches, d'une saveur amère, fusibles à 115°, et distillant à 210°. Il est très-oxydable, surtout au contact des alcalis, il noircit et se décompose; son avidité pour l'oxygène le fait employer dans l'analyse de l'air.

Il se colore en pourpre, puis en brun par l'eau de

chaux ; avec le chlorure ferrique, il se colore en rouge ; et en bleu, avec le sulfate ferreux. Comme l'acide gallique, il réduit les solutions d'or et d'argent ; aussi l'un et l'autre sont employés en photographie pour développer l'image en amenant la réduction complète du sel d'argent, qui n'a été que partiellement réduit sous l'influence de la lumière.

Les solutions d'acide pyrogallique sont usitées pour teindre les cheveux en noir.

L'acide pyrogallique est toxique ; il agit en raison de son avidité pour l'oxygène en présence des alcalis ; il s'empare de l'oxygène du sang, et amène la mort par asphyxie, en produisant tous les accidents auxquels donne lieu le phosphore. (Personne).

187. **Tannin** (*Acide tannique, acide gallotannique*) $C^{14}H^{10}O^{9}$. — Longtemps considéré comme une combinaison glucosique de l'acide gallique, et représenté alors par la formule $C^{27}H^{22}O^{17}$, le tannin, d'après des recherches récentes de M. H. Schiff, serait un acide digallique, c'est-à-dire une combinaison de deux molécules d'acide gallique avec élimination d'une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{2C^{7}H^{6}O^{5}} - \underset{\text{Eau.}}{H^{2}O} = \underset{\text{Tannin (acide digallique).}}{C^{14}H^{10}O^{9}}$$

Le glucose que renferme le tannin, tel qu'on le prépare habituellement, ne s'y trouverait qu'à l'état de mélange.

M. Schiff a, en effet, obtenu le tannin en traitant l'acide gallique par l'oxychlorure de phosphore.

On le retire de la noix de galle, excroissance développée par la piqûre d'un insecte (*Cynips gallæ tinctoriæ*), sur les feuilles et les branches du *Quercus infectoria*.

On introduit les noix de galle réduites en poudre grossière, dans une allonge placée sur une carafe, et dont l'extrémité est bouchée par un tampon de coton; la poudre de noix de galle doit occuper la moitié de l'allonge, qu'on finit de remplir avec de l'éther du commerce. Le lendemain, on trouve dans la carafe deux couches de liquides, l'une supérieure éthérée, l'autre inférieure aqueuse et chargée de tannin ; celui-ci, qui est insoluble dans l'éther, s'est emparé de l'eau que renferme toujours l'éther ordinaire non rectifié, et s'y est dissous. On sépare la couche aqueuse, on l'abandonne dans une étuve à la dessiccation; le tannin reste sous l'aspect d'une poudre légère, boursouflée, d'une teinte jaunâtre.

Le tannin n'est pas cristallisé, il est inodore, léger, d'une saveur très-astringente. Il se dissout facilement dans l'eau, moins dans l'alcool, il est insoluble dans l'éther. Il se comporte comme un acide énergique, rougit le tournesol, décompose les carbonates alcalins et précipite la plupart des solutions métalliques. Les sels alcalins sont solubles; tous sont amorphes et s'altèrent facilement à l'air en se colorant en brun.

Il précipite les sels ferriques en noir bleuâtre; ce précipité constitue l'encre à écrire; il précipite l'albumine, l'émétique, les alcaloïdes végétaux, aussi doit-on prendre garde, dans les formules médicales, à ne pas l'associer à toutes ces substances incompatibles.

Il précipite la solution de gélatine en se combinant avec elle, le composé est imputrescible; lorsque dans une solution de tannin on laisse tremper, pendant quelques heures, un morceau de peau fraîche, il est absorbé en totalité et se fixe sur la membrane animale qui est transformée en cuir : c'est sur cette réaction qu'est fondée l'industrie du tanneur et du corroyeur.

Dans un liquide renfermant à la fois du tannin et de l'acide gallique, on reconnaît facilement la présence de ces deux corps de réactions si voisines, en y plongeant un morceau de peau fraîche, qui s'empare du tannin et laisse l'acide gallique dans la solution.

Sous l'influence d'un ferment qui se trouve dans les noix de galle ou par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, le tannin absorbe les éléments de l'eau, et passe à l'état d'acide gallique.

Chauffé entre 210° et 215°, il donne de l'acide carbonique, de l'acide pyrogallique et une matière noire.

188. *Usages médicaux.* — Le tannin est le type des astringents végétaux; à ce titre, il est employé dans les hémorrhagies, les diarrhées, les leucorrhées, les blennorrhées, etc. Précipitant les alcaloïdes végétaux à l'état de combinaisons insolubles, il est un des antidotes de l'empoisonnement causé par ces agents, surtout de l'empoisonnement par l'opium. Quelques tannates ont été préconisés, entre autres le *tannate de bismuth*, comme antidiarrhéique supérieur au sous-azotate. On le prépare en précipitant par la soude de l'azotate neutre de bismuth cristallisé, recueillant le précipité d'hydrate de bismuth, le lavant et le triturant avec du tannin; le magma est desséché à l'étuve et pulvérisé.

Plusieurs médecins emploient le *tannate de plomb* à l'état de bouillie pour combattre les eschares du sacrum dues à un décubitus prolongé; on précipite du sous-acétate de plomb par une solution de tannin, et l'on ajoute au précipité un peu de glycérine pour qu'il ne se dessèche pas. Le *tannate de zinc* un peu soluble a été prescrit dans le traitement des écoulements invétérés.

189. TANNINS. — Le nom générique de *tannins* s'applique à un grand nombre de corps mal déterminés et

non cristallisés, qui ne fournissent pas d'acide gallique, mais présentent tous la propriété de fonctionner comme acides, de précipiter les solutions de gélatine, de colorer les sels ferriques en donnant un précipité noir bleuâtre, et enfin de se fixer sur les membranes animales, en les rendant imputrescibles. Ces tannins se trouvent dans le café, le quinquina, les chênes, le cachou, la racine de ratanhia, etc.

190. Dérivés aromatiques divers. — Parmi les nombreux composés aromatiques, il en est quelques-uns dont nous devons signaler l'existence sans nous arrêter à leur histoire détaillée.

L'*essence d'anis*, $C^{10}H^{12}O$, retirée par distillation des semences d'anis et du fruit de la badiane, est l'éther méthylique de l'allylphénol :

$$\underset{\text{Allylphénol.}}{C^6H^4(C^3H^5),OH} \qquad \underset{\text{Essence d'anis.}}{C^6H^4(C^3H^5),OCH^3}$$

L'essence d'anis est solide; elle ne diffère que par son aspect physique de ses isomères liquides, l'essence de fenouil et l'essence d'estragon.

L'*essence de cumin* est un mélange d'un hydrocarbure, le *cymène* $C^{10}H^{14}$, et d'une aldéhyde $C^{10}H^{12}O$, homologue de l'hydrure de benzoyle, et qui, oxydée, fournit l'acide cuminique, homologue de l'acide benzoïque. L'acide cuminique $C^{10}H^{12}O^2$, ingéré dans l'économie, est éliminé à l'état d'acide cuminurique (glycocolle cuminique), comme l'acide benzoïque l'est à l'état d'acide hippurique (§ 115). A cette aldéhyde et à cet acide correspond l'alcool cuminique $C^{10}H^{14}O$. Cette série est analogue à la série benzoïque :

$$\underset{\text{Alcool cuminique.}}{C^{10}H^{14}O} \qquad \underset{\text{Aldéhyde cuminique.}}{C^{10}H^{12}O} \qquad \underset{\text{Acide cuminique.}}{C^{10}H^{12}O^2}$$

L'*essence de cannelle*, C^9H^8O, est une aldéhyde; elle s'oxyde en donnant l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$ qu'on rencontre à l'état de liberté dans le baume de Tolu. Comme l'acide benzoïque, l'acide cinnamique se trans forme dans l'organisme en acide hippurique.

L'*essence de thym*, $C^{10}H^{14}O$, est un phénol, isomère de l'alcool cuminique.

L'*indigo*, dont la constitution a été longtemps inconnue, se rattache à la série benzoïque par la synthèse totale qui en a été faite récemment.

191. L'*indigo* se retire de diverses plantes du genre *indigofera;* il ne s'y trouve pas tout formé, mais se produit dans la fermentation des tiges et des feuilles fraîches des plantes, par le dédoublement d'un principe incolore, analogue aux glucosides, l'*indican*, qui se décompose en indigo et *indiglucine*, matière sucrée se rapprochant du glucose.

On met les plantes fraîches en contact avec de l'eau, et après douze ou quinze heures de fermentation, on soutire le liquide et on l'agite en présence de l'air : il bleuit et dépose l'indigo sous forme d'un précipité grenu qu'on exprime et qu'on divise en morceaux cubiques.

L'indigo du commerce renferme 50 à 60 pour 100 de la matière bleue à laquelle il doit ses propriétés tinctoriales, et qui constitue l'indigo pur ou *indigotine*.

L'*indigotine* pure, C^8H^5AzO, s'obtient par sublimation opérée sur de petites quantités, en cristaux microscopiques, d'un bleu foncé avec des reflets cuivrés, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles. Soumise en présence des alcalis à l'action des agents réducteurs, c'est-à-dire qui dégagent de l'hydrogène, elle passe à l'état d'indigo blanc soluble dans la liqueur alcaline :

$$\underset{\text{Indigotine.}}{2(C^8H^5AzO)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Indigo blanc.}}{C^{16}H^{12}Az^2O^2}$$

Les solutions d'indigo blanc absorbent l'oxygène de l'air, l'indigo blanc se réoxyde et il se précipite de l'indigo bleu. Tous les procédés de teinture à l'indigo sont basés sur cette réaction; les tissus sont plongés dans des solutions d'indigo blanc, puis abandonnés à l'air. L'indigo blanc, qui a pénétré dans les fibres du tissu, se réoxyde, et l'indigo bleu insoluble se dépose fixé intimement à la fibre.

Sous le nom de bleu de Saxe et de carmin d'indigo, on désigne des solutions bleues d'indigo dans l'acide sulfurique, saturées par un alcali.

La synthèse de l'indigo a été réalisée tout récemment par MM. Emmerling et Engler, en partant d'une acétone, l'acéto-phénone, $CO\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right.$, obtenue par la distillation d'un mélange de benzoate de chaux et d'acétate de chaux. On traite cette acétone par l'acide nitrique, de manière à obtenir un dérivé nitré, et l'on chauffe ce dérivé nitré à une température élevée, avec un mélange de zinc en poudre et de chaux sodée pulvérisée. Il se sublime une petite quantité d'un corps qui présente tous les caractères de l'indigo. Ce procédé qui ne fournit que des traces de produit n'a rien de pratique, et ne jette pas grande lumière sur la constitution de l'indigo.

192. La *Tyrosine*, $C^9H^{11}AzO^3$, se rattache indirectement aux composés benzoïques par une de ses réactions; fondue avec la potasse, elle fournit un acide (acide paroxybenzoïque), $C^7H^6O^3$, isomère de l'acide salicylique. Elle se produit en même temps que la leucine par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la corne et sur les matières albuminoïdes ; on la rencontre avec la leucine dans quelques liquides de l'économie; elle existe toute formée dans la cochenille.

La tyrosine constitue des aiguilles soyeuses, groupées en étoiles, insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu; c'est une amide analogue au glycocolle et à la leucine; fondue avec la potasse, elle dégage de l'ammoniaque, et donne un mélange d'acide acétique et d'acide paroxybenzoïque; à la distillation sèche, elle perd de l'acide carbonique et donne une base $C^8H^{11}AzO$, absolument comme la leucine se décompose en acide carbonique CO^2 et amylamine $C^5H^{13}Az$.

Les composés suivants n'appartiennent pas à proprement parler à la série aromatique, car rien ne prouve qu'ils renferment le noyau benzine, mais comme dans plusieurs réactions ils fournissent des composés aromatiques, c'est à la suite de ceux-ci que vient leur étude.

193. **Camphres.** — Le camphre de Bornéo $C^{10}H^{18}O$, appelé aussi *Bornéol*, s'extrait du *Dryobalanops camphora*. Il se comporte comme un alcool secondaire, se combinant aux acides (acide stéarique et butyrique), en éliminant de l'eau et fournissant des corps neutres qui paraissent être des éthers (Berthelot). Il fond à 198° et bout à 220°. Chauffé avec de l'acide azotique, il perd deux atomes d'hydrogène et se convertit en camphre ordinaire ou camphre du Japon.

Le *camphre du Japon* ou *camphre des laurinées*, $C^{10}H^{16}O$, se présente donc comme une sorte d'aldéhyde du bornéol, mais ses autres propriétés l'éloignent des aldéhydes, et l'on peut dire que sa fonction n'est pas encore suffisamment déterminée.

Le camphre se rencontre dans toutes les parties du *Laurus camphora*, qui croît en Chine, au Japon et dans les îles de la Sonde. On l'en retire en distillant avec l'eau le bois de l'arbre, préalablement divisé en éclats. L'opération s'exécute dans de grandes chaudières recou-

vertes de chapiteaux en paille de riz. Le camphre se dépose sur la paille en petits cristaux grisâtres que l'on détache et que l'on expédie en Europe, où il est raffiné par sublimation dans des matras de verre chauffés au bain de sable.

Il est en masses cristallines, demi-transparentes ; son odeur est forte et aromatique, sa saveur chaude, amère et brûlante. Il fond à 175° et bout à 204°. A 0° sa densité est égale à celle de l'eau. Sa tension de vapeur est très-grande; à la température ordinaire, il se sublime en tables hexagonales dans les vases où on le conserve.

Lorsqu'on veut le pulvériser, il se ramollit et s'agglomère sous le pilon ; on arrive facilement à le réduire en poudre, en l'arrosant préalablement de quelques gouttes d'alcool. Très-peu soluble dans l'eau, il se dissout avec facilité dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les huiles grasses et volatiles. Sa solution alcoolique dévie à droite le plan de polarisation.

Distillé avec de l'anhydride phosphorique, du chlorure de zinc ou du perchlorure de phosphore, il perd les éléments de l'eau, et se convertit en cymène $C^{10}H^{14}$, homologue de la benzine.

Par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique concentré, il s'oxyde en fixant 3 atomes d'oxygène, et donnant un acide bibasique, l'acide camphorique $C^{10}H^{16}O^{4}$.

Le camphre est un médicament fort usité; à petites doses, il jouit de propriétés sédatives. Dissous dans l'alcool ou l'huile, il constitue l'alcool camphré, l'huile camphrée, journellement prescrits à l'extérieur contre les douleurs rhumatismales, les névralgies. Le camphre est aussi un antiseptique.

194. **Essence de térébenthine**, $C^{10}H^{16}$.— Elle se relie aux composés de la benzine par un de ses produits d'oxy-

dation sous l'influence de l'acide azotique, l'acide téréphtalique, $C^8H^6O^4$, qui, distillé avec de la chaux, perd deux molécules d'acide carbonique, et fournit de la benzine:

$$\underset{\text{Acide téréphtalique.}}{C^8H^6O^4} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Un certain nombre de pins et de sapins, appartenant aux genres *Pinus*, *Abies*, *Larix*, *Picea*, laissent découler, lorsqu'on les incise, une substance molle, odorante, la *térébenthine*, mélange de résines acides et d'une essence $C^{10}H^{16}$. On distille la térébenthine avec de l'eau, l'essence entraînée par les vapeurs aqueuses passe à la distillation et se rend dans le récipient.

L'essence de térébenthine est un liquide incolore, mobile, d'une odeur caractéristique; elle bout à 161°, et sa densité est de 0,864 à 16° Le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine varie avec son origine; celle de France, retirée du *Pinus maritima*, est lévogyre, on l'a appelée *térébenthène;* l'essence anglaise provenant du *Pinus Australis* et appelée *australène* est dextrogyre. Le point d'ébullition, la densité, les propriétés chimiques de ces deux corps sont identiques.

L'essence de térébenthine dissout le phosphore, le soufre, le caoutchouc, un grand nombre de résines, etc.

Sous l'influence de l'air, elle jaunit et se résinifie en produisant un peu d'acide acétique et d'acide formique. Mélangée avec 1/20 de son poids d'acide sulfurique concentré, elle se convertit en un isomère, le *térébène* qui bout vers 156° et un polymère le *colophène*, $C^{20}H^{32}$, incolore à la lumière transmise, et présentant des reflets bleu indigo à la lumière réfléchie; le colophène bout entre 310° et 315°.

Au contact d'un mélange d'eau, d'alcool et d'acide azotique, l'essence de térébenthine fixe deux molécules

d'eau, et fournit un hydrate cristallisé, la *terpine*, $C^{10}H^{20}O^2 = C^{10}H^{16}(H^2O)^2$, qui joue le rôle d'une sorte de glycol.

Si l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique dans l'essence refroidie, l'essence absorbe l'acide chlorhydrique et donne deux chlorhydrates isomères, $C^{10}H^{16}HCl$, l'un est liquide, l'autre est cristallisé ; son odeur et son aspect ont fait désigner ce dernier sous le nom de *camphre artificiel*. L'essence, abandonnée pendant un mois avec de l'acide chlorhydrique concentré, fixe deux molécules d'acide chlorhydrique en donnant le bichlorhydrate $C^{10}H^{16}(HCl)^2$, qui est solide, cristallisé et fusible à 50°.

Un grand nombre de substances, comme les essences de citron, d'orange, de bergamotte, de sabine, etc., renferment des hydrocarbures de la formule $C^{10}H^{16}$, différant de l'essence de térébenthine par le point d'ébullition, la densité, le pouvoir rotatoire, l'odeur, la nature des combinaisons qu'ils forment avec l'acide chlorhydrique.

L'essence de térébenthine, outre ses usages industriels dans la peinture, la fabrication des vernis, est employée en médecine comme stimulant énergique, à l'extérieur et à l'intérieur contre les névralgies, la sciatique, etc. Des expériences de M. Personne il résulterait que l'essence de térébenthine combat avantageusement les phénomènes de l'empoisonnement par le phosphore.

195. **Naphtaline**, $C^{10}H^8$. — La naphtaline s'obtient en grande quantité par la distillation du goudron de houille et se rencontre dans les produits qui passent à une température élevée ; on la purifie par sublimation.

La naphtaline est sous forme de lames légères et brillantes, fusibles à 79°, bouillant à 218°, mais se su-

blimant à une température inférieure et distillant avec les vapeurs d'eau. Insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, elle est très-soluble dans l'éther. Avec le chlore, le brome, elle fournit des produits excessivement stables, comparables aux dérivés chlorés et bromés de la benzine; avec l'acide azotique fumant, elle donne la nitronaphtaline $(C^{10}H^7(AzO^2)$, qui réduite par l'acide acétique et le fer se transforme en une base, la naphthylamine, $C^{10}H^7(AzH^2)$, douée d'une odeur infecte. La naphthylamine, dans les mêmes conditions que l'aniline, produit des matières colorantes artificielles, qui ont moins d'éclat que celles de l'aniline et jusqu'à présent ne sont pas employées. A la naphtaline correspond un phénol, le naphtol $C^{10}H^8O$.

La naphtaline est donc très-analogue à la benzine.

La naphtaline a été conseillée dans le traitement de quelques affections des bronches ; Dupasquier l'a considérée comme un expectorant à placer à côté du baume de Tolu. On l'a aussi prescrite dans quelques maladies de la peau, le psoriasis, la lèpre, etc. Jusqu'à présent, elle n'a été guère usitée.

196. **Anthracène** $C^{14}H^{10}$ **et alizarine** $C^{14}H^8O^4$. — L'anthracène se retire par distillation des parties du goudron de houille qui passent à une température élevée; il est cristallisé, fond à 213° et bout au-dessus de 360°. Ce carbure a pris une grande importance depuis qu'on est parvenu à le transformer en alizarine $C^{14}H^8O^4$, qui est la matière colorante de la garance (Graebe et Liebermann).

On chauffe l'anthracène avec de l'acide sulfurique, et on l'oxyde en y ajoutant du peroxyde de manganèse; la solution acide étant décantée est saturée par la chaux; puis la combinaison calcaire est chauffée sous pression avec de la soude additionnée d'un peu d'eau. Le

liquide renferme alors de l'alizarine en solution dans la soude, on la précipite par l'acide chlorhydrique.

L'alizarine est le principe colorant de la garance, et peut remplacer cette racine dans presque toutes ses applications : elle teint en rouge les étoffes mordancées avec de l'alumine, en violet celles qui sont mordancées avec de l'oxyde de fer. Elle est en prismes brillants, jaunes, se sublimant entre 215°-225°, en longues aiguilles d'un beau rouge. Elle est un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone; ses solutions sont jaunes. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur pourpre.

CHAPITRE XVII

CORPS A SÉRIER. — ALCALOÏDES

Santonine. — Cantharidine. — Digitaline. — Alcaloïdes. — Alcaloïdes de la ciguë, du tabac, du quinquina, de l'opium, des strychnées, etc. — Recherche des alcaloïdes.

197. **Corps à sérier.** — Les corps qu'il nous reste à étudier ne sont pas classés ; leur synthèse n'a pas encore été opérée, et l'on ne connaît pas suffisamment leurs métamorphoses pour les ranger dans les séries auxquelles ils appartiennent ; ce sont la santonine, la cantharidine, la digitaline, les alcaloïdes naturels, les matières albuminoïdes, les matières gélatineuses, l'acide urique et ses congénères, et les acides de la bile.

198. **Santonine.** $C^{15}H^{18}O^{3}$. — La santonine est une substance neutre, cristallisée en prismes incolores dépourvus de saveur, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, fondant à 170°, et se colorant en jaune sous l'influence de la lumière. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge. On extrait la santonine du *semen contra*, qui constitue les bourgeons floraux de diverses plantes du genre *Artemisia* (Composées).

La santonine est très-employée comme vermifuge ; elle réussit très-bien contre les lombricoïdes ; comme elle est à peu près insipide, on la préfère aux autres vermifuges dans la médecine des enfants.

199. **Cantharidine.** $nC^{5}H^{6}O^{2}$. — La cantharidine se

retire de la cantharide (*Cantharis vesicatoria*), dont elle représente les propriétés actives. Elle cristallise en petites tables rhomboïdales blanches et inodores, insolubles dans l'eau et dans le sulfure de carbone, solubles dans le chloroforme, l'éther, l'alcool, et les huiles grasses et volatiles. Elle fond à 210° et se sublime en aiguilles. D'un kilogramme de cantharides on extrait 5 grammes environ de cantharidine.

Elle est excessivement vésicante, un demi-milligramme placé sur la langue y détermine une large phlyctène. Elle est toxique à la dose de 5 centigrammes. Elle amène de l'engourdissement, du délire et un priapisme excessivement douloureux.

200. **Digitaline.** — Sous le nom de digitaline, on emploie une substance amorphe retirée de la digitale par Homolle et Quévenne, se présentant sous la forme de flocons blanchâtres, non cristallisés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, inodores, d'une amertume excessive. Cette matière ne paraît être qu'un mélange, car dans le commerce on trouve deux sortes de digitaline, l'une soluble dans l'eau, l'autre insoluble.

Plus récemment, Homolle d'une part, et Nativelle de l'autre, ont retiré de la digitale une *digitaline* cristallisée en aiguilles courtes et déliées, insolubles dans l'eau et se colorant en vert émeraude par l'acide chlorhydrique concentré. Outre ces substances, on a extrait de la digitale des matières encore mal connues, les unes amorphes, les autres cristallisées (*digitaléine*, *digitalose*, *acide digitalique*, etc.)

Jusqu'à présent, la digitaline, dont on se sert en médecine, est la digitaline amorphe. C'est un poison redoutable qui peut amener des accidents à la dose de 6 milligrammes. La digitaline exerce son action sur le cœur dont elle ralentit les mouvements; aussi l'em-

ploie-t-on à la dose de 1 à 5 milligrammes, en granules, dans le traitement des affections du cœur.

201. **Alcaloïdes naturels.** — Les alcaloïdes naturels sont des composés azotés, extraits des végétaux, capables de s'unir aux acides à la façon de l'ammoniaque, en donnant des sels parfaitement définis.

La découverte de la classe des alcaloïdes est due à Sertuerner, qui isola la morphine, en étudia les réactions et en démontra la nature alcaline. Dès lors, on s'empressa de rechercher les principes actifs de divers végétaux, quinquina, solanées, strychnées, etc., et en quelques années la science fut dotée de nombreux alcaloïdes. Parmi les savants qui ont le plus contribué à leur étude, il faut citer d'abord Pelletier et Caventou, puis Robiquet, Laurent, Dumas, Liebig, Regnault, Bouchardat, qui ont fait connaître, par de rigoureuses analyses, la composition exacte des alcaloïdes, et ont ajouté des faits importants à leur histoire.

Les alcaloïdes se divisent en deux classes, suivant qu'outre le carbone, l'hydrogène et l'azote, ils renferment ou non de l'oxygène au nombre de leurs éléments. Les alcaloïdes non oxygénés sont liquides, volatils, se rapprochant par leur aspect extérieur des ammoniaques composées, comme l'aniline; ils ne comprennent que la nicotine et la conicine, dont nous parlerons plus loin.

Les alcaloïdes oxygénés sont solides, incolores, fixes, à l'exception de la cinchonine qui se volatilise à une température peu élevée; les uns sont amorphes, les autres cristallisent avec une grande régularité. En général ils ont, ainsi que leurs sels, une saveur très-amère; peu ou point solubles dans l'eau, ils se dissolvent facilement dans l'alcool. Leur solubilité dans l'éther et dans le chloroforme est différente; la cin-

chonine, la morphine, la strychnine, la brucine sont insolubles dans l'éther; la quinine, la brucine, la strychnine se dissolvent abondamment dans le chloroforme. Dans la benzine, sont solubles la quinine, la strychnine, la morphine et non la cinchonine.

Les bases organiques naturelles sont peu solubles dans les huiles, et comme on peut avoir besoin, pour l'usage, de les dissoudre dans les corps gras, on y arrive en les combinant à l'acide oléique, les oléates se dissolvant en toutes proportions dans les matières grasses et dans l'alcool; à cet effet, on triture l'alcaloïde bien desséché avec de l'acide oléique, et l'on abandonne pendant quelque temps le mélange à une douce chaleur. (Attfield).

Les alcaloïdes ramènent au bleu le papier de tournesol, et verdissent le sirop de violettes (la narcotine fait exception, elle n'agit pas sur les couleurs végétales).

Ils sont précipités de leurs solutions par la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, l'iodure ioduré de potassium, le phosphomolybdate de soude, le tannin et l'infusion de noix de galle; ces derniers forment, avec les alcaloïdes, des tannates insolubles.

Ils exercent tous une action sur la lumière polarisée, et sont lévogyres à l'exception de la cinchonine et de la quinidine; M. Bouchardat a déterminé le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes.

Distillés avec de la potasse, ils se décomposent et dégagent des bases volatiles non oxygénées (*méthylamine*, *quinoléine*, *lutidine*, etc.)

Avec le chlore et le brome, ils donnent des produits de substitution qui ont gardé leurs caractères de bases, et donnent des sels cristallisés. (Laurent.)

L'iode se combine aux alcaloïdes en s'y ajoutant simplement, et donnant des iodobases, les unes amor-

phes, les autres cristallisées, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, décomposables par la potasse et la soude. Quelques-unes sont détruites par les acides; d'autres s'y combinent et fournissent des sels cristallisés. On obtient les iodobases en broyant les alcaloïdes avec de l'iode, et dissolvant la masse dans l'alcool bouillant.

Les iodures alcooliques, comme l'iodure de méthyle, d'éthyle, se combinent aux alcaloïdes naturels, comme ils le font avec les ammoniaques tertiaires, la triméthylamine, par exemple (§ 43), en donnant un iodure d'ammonium composé :

$(CH^3)^3Az$	+	CH^3I	=	$(CH^3)^4AzI$
Triméthylamine.		Iodure de méthyle.		Iodure de tétraméthylammonium.
$C^{17}H^{19}AzO^3$	+	CH^3I	=	$C^{17}H^{19}AzO^3,CH^3I$
Morphine.		Iodure de méthyle.		Iodure de méthylmorphammonium.

Et ces iodures se comportent exactement comme les iodures de tétrammoniums; traités par l'oxyde d'argent humide, ils se convertissent en hydrates d'ammoniums composés :

$C^{17}H^{19}AzO^3,CH^3I$	+	$AgOH$	=	$C^{17}H^{19}AzO^3,CH^3,OH$	+	AgI
Iodure de méthylmorphammonium.		Hydrate d'argent.		Hydrate de méthylmorphammonium.		Iodure d'argent.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition de l'azotite de potasse avec le sulfate d'une base organique, on obtient une nouvelle base qui renferme un atome d'oxygène de plus; la morphine, $C^{17}H^{19}AzO^3$, donne ainsi l'oxymorphine $C^{17}H^{19}AzO^4$, etc. (Schutzenberger).

La constitution des bases naturelles est encore inconnue; nous ne savons pas la nature des radicaux qui donnent naissance aux alcaloïdes en se substituant dans l'ammoniaque. Cependant, récemment, la

synthèse de la conicine a été effectuée, et tout porte à croire que les alcaloïdes solides sont analogues aux ammoniaques oxygénées de M. Wurtz, à la choline, par exemple (§ 94), et que nous arriverons à leur reproduction synthétique.

Les alcaloïdes existent dans les végétaux à l'état de combinaisons, soit avec l'acide malique ou l'acide acétique, soit avec certains acides particuliers, comme l'acide méconique dans l'opium, soit avec des tannins. Il existe des procédés généraux d'extraction des bases organiques qui varient suivant que la base est volatile ou qu'elle est fixe.

Si la base est volatile, on distille la plante avec de la soude tant que le produit de la distillation est alcalin; on sature le liquide par l'acide sulfurique étendu, on évapore à consistance sirupeuse, et l'on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le sulfate de la base et non le sulfate d'ammoniaque. L'alcool et l'éther étant évaporés, on chauffe le sulfate avec une solution concentrée de soude, et la base distille avec un peu d'eau qu'elle surnage; on la décante, on la déshydrate sur des fragments de potasse caustique, et on la rectifie par une distillation. C'est ainsi qu'on retire la conicine ou cicutine.

Lorsque la base est solide, on traite le végétal qui la contient par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; on précipite la solution par de la chaux ou de la magnésie, et l'on épuise le précipité par de l'alcool bouillant.

202. **Conicine ou cicutine.** $C^8H^{15}Az$. — Elle fut découverte en 1827 par Giseke; elle se rencontre dans tous les organes et surtout dans les fruits de la grande ciguë (*Conium maculatum*). Les fruits desséchés en donnent 5 grammes par kilogramme, tandis que 50 kilo-

les acides en dégageant de la chaleur; les sels qu'elle forme sont très-solubles, difficilement cristallisables et même déliquescents. Le chlorhydrate $C^{10}H^{14}Az^2,2HCl$, cristallise en longues fibres anhydres.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, la nicotine se colore en violet; avec l'acide azotique, à une douce chaleur, elle se colore en jaune orangé. Sa solution aqueuse, même très-étendue, se colore en jaune, puis en cramoisi, lorsqu'on la mêle avec de la teinture d'iode.

La nicotine ne renferme point d'hydrogène remplaçable par un radical alcoolique; c'est une base tertiaire qu'on peut représenter par la formule $\left.\begin{matrix}C^5H^7\\C^5H^7\end{matrix}\right\}Az^2$.

La nicotine est un poison excessivement violent; comme elle est très-soluble dans l'eau, elle agit avec rapidité; une ou deux gouttes suffisent pour tuer un chien presque instantanément. La nicotine agit à peu près comme la conicine; elle détermine de violentes convulsions, suivies d'une paralysie générale.

ALCALOÏDES DE L'OPIUM

204. Le suc épaissi des capsules de pavot, l'opium, est un mélange excessivement complexe, qui, outre différents alcaloïdes, renferme de l'acide méconique, de l'acide lactique, des matières résineuses, de la gomme et des débris végétaux.

Quand on le traite par l'eau, il abandonne à ce dissolvant 50 pour 100 environ de matières solubles; l'extrait aqueux a donc une richesse en alcaloïdes double de celle de l'opium brut. L'opium contient un grand nombre d'alcaloïdes, les seuls qui soient usités sont la morphine, la codéine et la narcéine.

La méthylconicine, qui se produit dans cette réaction, se rencontre également dans la ciguë, et s'obtient en même temps que la conicine dont on la sépare par distillation fractionnée.

La conicine est très-vénéneuse; c'est un poison narcotique qui peut donner la mort à la dose de 10 centigrammes. Elle produit la paralysie des muscles volontaires, puis des muscles respiratoires, et amène ainsi la mort par asphyxie.

203. **Nicotine.** $C^{10}H^{14}Az^{2}$. — Cet alcaloïde se rencontre dans le tabac. Les tabacs de diverses provenances en contiennent des proportions variables; tandis que le tabac de la Havane en contient moins de 2 pour 100, le tabac d'Alsace en contient plus de 3,21, et celui du Lot près de 8 pour 100. La nicotine existe dans la fumée de tabac; le liquide excessivement âcre et d'une odeur repoussante, qui s'accumule dans les réservoirs dont sont munies les pipes allemandes, est très-riche en nicotine; après la combustion de 4 kil. et demi de tabac, M. Melsens a pu retirer de ce liquide 30 grammes de nicotine.

La nicotine est liquide, oléagineuse, incolore, transparente et assez fluide; elle est plus dense que l'eau (1,033 à 4°); elle jaunit, puis brunit à l'air et finit par s'épaissir en absorbant de l'oxygène. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool, les huiles essentielles, l'éther, elle est très-hygrométrique, et absorbe rapidement l'humidité de l'air. Elle bout à 250°; ses vapeurs sont excessivement irritantes, et l'on a peine à respirer dans une pièce où l'on a répandu une goutte de nicotine.

Elle est très-alcaline; elle précipite les oxydes métalliques de leurs sels, et redissout l'oxyde de cuivre comme le fait l'ammoniaque. Elle se combine directement avec

forme, les huiles essentielles; elle se dissout dans 13 parties d'alcool bouillant d'une densité de 0,82; elle est moins soluble dans l'alcool absolu.

Elle renferme une molécule d'eau de cristallisation qu'elle perd à 120°.

La morphine et ses sels sont très-sensibles à l'action des corps oxygénants. Ils réduisent l'acide iodique, même en solution étendue, avec mise en liberté d'iode qui colore le mélange : le chlorure d'or colore la solution de morphine en bleu, l'acide azotique concentré, en jaune orangé qui passe peu à peu au jaune. Une réaction caractéristique de la morphine est celle qu'elle présente au contact des sels ferriques; lorsqu'on projette de la morphine en poudre dans une solution concentrée et peu acide de sulfate ferrique, elle prend une coloration bleu foncé.

Distillée avec de la potasse caustique à 200°, elle donne, entre autres produits, de la méthylamine.

Les sels de morphine sont généralement cristallisables, fort solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; leur saveur est amère, l'ammoniaque et les carbonates alcalins en séparent de la morphine.

Le *chlorhydrate* $C^{17}H^{19}AzO^3,HCl + 3H^2O$ est en fibres soyeuses, solubles dans 16 à 20 p. d'eau froide, dans moins de 1 p. d'eau bouillante, encore plus solubles dans l'alcool. *L'acétate* est cristallisé en aiguilles très-solubles dans l'eau, et dont la solution se décompose par l'évaporation. Le chlorhydrate est le sel de morphine employé en médecine; on a aussi prescrit l'acétate, mais le chlorhydrate plus stable doit lui être préféré.

206. **Codéine** $C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O$. — Elle fut découverte par Robiquet. On la retire de la solution d'où l'on a précipité la morphine par l'ammoniaque, en évapo-

rant cette solution au bain-marie pour chasser l'excédant d'ammoniaque ; la morphine encore dissoute à la faveur de l'ammoniaque se précipite. On décante la liqueur, on la concentre et l'on y ajoute de la potasse caustique, la codéine insoluble dans une solution de potasse se sépare ; on lave le précipité, on le sèche et on le dissout dans l'éther, qui dépose en s'évaporant de la codéine cristallisée.

La codéine hydratée se sépare de l'éther aqueux en gros cristaux appartenant au système rhombique ; dans l'éther anhydre, elle se sépare sans eau de cristallisation sous forme d'octaèdres à base rectangulaire, fusibles à 150°.

La codéine se dissout dans quatre-vingts fois son poids d'eau à 15°, elle est plus soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'éther et l'alcool.

C'est une base énergique qui précipite de leurs solutions les oxydes métalliques, et ramène au bleu le papier de tournesol rougi par les acides. Lorsqu'on dissout dans une très-petite quantité d'alcool des poids égaux d'iode et de codéine, qu'on mélange les solutions, il se dépose au bout de quelques heures des cristaux d'iodocodéine sous forme de tables triangulaires, d'un beau rouge de rubis par transmission et d'un violet foncé par réflexion.

Le chlore et le brome convertissent la codéine en produits de substitution ; en versant de l'eau bromée sur de la codéine en poudre, il se forme un précipité jaune de codéine tribromé.

207. **Narcéine** $C^{23}H^{29}AzO^{9}$. — La narcéine, découverte par Pelletier, s'extrait des eaux mères incristallisables, d'où se séparent les chlorhydrates de morphine et de codéine dans la préparation de ces bases. On ajoute à ces eaux mères de l'ammoniaque, on filtre, et

à la solution filtrée qui renferme toute la narcéine, on ajoute une solution d'acétate de plomb qui précipite les matières colorantes. On filtre, on sépare l'excès de plomb par de l'acide sulfurique, on filtre de nouveau, on neutralise par l'ammoniaque, et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à ce qu'une pellicule se forme à la surface du liquide. Il se dépose par le refroidissement de la narcéine, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

La narcéine se présente sous la forme d'une matière blanche, soyeuse, composée d'aiguilles fines allongées, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle fond à 92°; à 110°, elle jaunit, et se décompose à une température plus élevée. L'acide azotique étendu et bouillant la colore en jaune; l'iode se combine avec elle en produisant un composé bleu foncé, qui est détruit par l'eau bouillante et les alcalis.

Les sels de narcéine sont cristallisés.

L'opium fournit encore de la narcotine, de la thébaïne, de la papavérine et de la cryptopine.

208. ACTION PHYSIOLOGIQUE DES ALCALOÏDES DE L'OPIUM. — On sait que l'opium, à faible dose, agit comme sédatif et soporifique; à dose élevée, il agit comme poison narcotique. Il amène alors des phénomènes complexes, comme l'ivresse, le trouble des sens, les hallucinations, quelquefois des convulsions, puis un coma profond auquel succède la mort. La diversité de ces phénomènes est due aux nombreux alcaloïdes que renferme l'opium. M. Claude Bernard a constaté que les propriétés physiologiques des alcaloïdes de l'opium sont différentes, et que la puissance toxique n'est pas en raison de l'action narcotique.

Ainsi, la morphine, la codéine et la narcéine sont

les seules qui amènent le sommeil ; la thébaïne, qui n'est pas narcotique, est la plus toxique des bases de l'opium, et la plus convulsive. La codéine, moins narcotique que la morphine, est cependant plus toxique. M. Claude Bernard a rangé dans l'ordre suivant les différentes bases de l'opium, suivant leur pouvoir soporifique, toxique ou convulsif :

Pouvoir soporifique.	Pouvoir toxique.	Pouvoir convulsif.
Narcéine.	Thébaïne.	Thébaïne.
Morphine.	Codéine.	Papavérine.
Codéine.	Papavérine.	Narcotine.
	Narcéine.	Codéine.
	Morphine.	Morphine.
	Narcotine.	Narcéine.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

209. Les quinquinas renferment plusieurs alcaloïdes ; la quinine et ses isomères, la quinidine et la quinicine, la cinchonine et ses isomères, cinchonidine et cinchonicine, et la cinchovatine ou aricine.

210. **Quinine.** $C^{20}H^{24}Az^2O^2$. — La quinine a été isolée en 1820 par Pelletier et Caventou. On l'extrait des quinquinas par le procédé suivant :

Le quinquina réduit en poudre est soumis à l'ébullition pendant une heure au moins avec 8 ou 10 fois son poids d'eau, additionnée de 25 pour 100 d'acide chlorhydrique. On passe la décoction à travers une toile et l'on soumet le résidu à une seconde et à une troisième ébullition, en employant des liqueurs acides plus étendues. On enlève ainsi les alcaloïdes à l'état de chlorhydrates solubles ; on ajoute aux liqueurs du lait de chaux par petites portions, en léger excès, et l'on recueille un précipité qu'on laisse égoutter, et qu'on comprime fortement ; les eaux mères qui s'écoulent,

abandonnées au repos, donnent à la longue un dépôt d'alcaloïdes impurs. Quant au tourteau formé par les alcaloïdes mêlés de chaux, on le dessèche, puis on le met digérer en vases clos, au bain-marie, avec de l'alcool qui s'empare des alcalis.

A la solution alcoolique on ajoute de l'acide sulfurique étendu, de manière à lui communiquer une réaction légèrement acide, et l'on chasse l'alcool par la distillation. Par le refroidissement, le résidu se prend en une masse cristallisée de sulfate de quinine; les eaux mères renferment du sulfate de cinchonine beaucoup plus soluble, ainsi qu'un peu de sulfate de quinine qu'elles retiennent en dissolution. On précipite ces eaux mères par le carbonate de soude, on convertit les alcaloïdes en sulfates, et l'on en retire de nouveau du sulfate de quinine par cristallisation.

Pour isoler la quinine elle-même, on ajoute de l'ammoniaque à la solution du sulfate.

Ainsi obtenue, la quinine se présente sous la forme d'une masse blanche et caillebotée, poreuse et friable à l'état sec. Elle peut être obtenue cristallisée à l'état d'hydrate. L'hydrate $C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2O$ se forme, lorsqu'on abandonne au contact de l'air de la quinine récemment précipitée et bien lavée, et qu'on l'humecte de temps en temps. On connaît un autre hydrate cristallisé, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,3H^2O$.

La quinine est sans odeur, très-amère et ramène au bleu le papier de tournesol rougi ; elle est très-soluble dans l'alcool, bien plus soluble dans l'éther que la cinchonine, elle se dissout également dans le chloroforme, les huiles essentielles et les huiles grasses ; l'eau n'en dissout qu'un 400me de son poids.

L'hydrate à 3 molécules d'eau fond à 120° en un liquide oléagineux, en perdant son eau de cristallisation;

la matière fondue se prend par le refroidissement en une masse résineuse ; par une plus forte chaleur, la quinine se détruit en dégageant des liquides alcalins et laissant un résidu de charbon.

Les acides dilués la dissolvent facilement, l'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans la colorer.

On reconnaît la quinine aux réactions suivantes :

1° Elle se dissout dans un excès d'acide sulfurique dilué, en donnant une solution dichroïque à reflets bleus.

2° Lorsqu'on ajoute à un sel de quinine quelques gouttes d'eau chlorée, puis de l'ammoniaque, la solution se colore en vert.

3° Si après avoir versé de l'eau chlorée concentrée dans une solution de sulfate de quinine, on y ajoute ensuite du ferrocyanure de potassium en poudre fine, elle se colore en rose clair, puis en rouge foncé.

211. SELS DE QUININE. — La quinine est une base diacide, c'est-à-dire qu'elle se combine, pour se saturer, avec deux molécules d'un acide monobasique ou une molécule d'acide dibasique; elle donne donc des sels neutres ou des sels basiques.

Le *sulfate de quinine basique* $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2,SO^4H^2+7H^2O$ s'obtient comme nous l'avons dit plus haut en parlant de l'extraction de la quinine; il se présente sous la forme d'aiguilles minces, longues, flexibles, d'un éclat nacré, très-légères. Il est efflorescent et perd 6 molécules d'eau de cristallisation; chauffé à 120°, il devient anhydre. Il est peu soluble dans l'eau, car il exige pour se dissoudre trente parties d'eau bouillante et quarante parties d'eau froide; presque insoluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool bouillant, il se dissout dans soixante parties d'alcool d'une densité de 0,85, à la température ordinaire.

Chauffé à 100° il devient lumineux; à une température plus élevée, il fond, puis se colore en rouge et se détruit en se charbonnant. Dissous dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, il passe à l'état de sulfate neutre (improprement appelé sulfate acide), et la solution présente des reflets bleus, qui sont encore sensibles dans une liqueur très-étendue.

Le sulfate de quinine dissous dans l'acide acétique, et ajouté goutte à goutte à une solution alcoolique d'iode, fournit au bout de quelques heures de larges plaques, ordinairement rectangulaires, de sulfate d'iodoquinine. Les cristaux vus par réflexion ont une couleur vert émeraude presque métallique, qui rappelle l'éclat des cristaux de murexide; vus par transmission, ils semblent presque incolores, mais si l'on superpose deux de ces cristaux de manière que leurs plus grandes dimensions se coupent à angle droit, ils ne laissent passer aucune lumière; le phénomène s'observe avec des cristaux n'ayant qu'un vingtième de millimètre d'épaisseur; le sulfate d'iodoquinine se comporte donc comme la tourmaline (Herapath).

212. *Essai du sulfate de quinine.* — Le sulfate de quinine étant très-employé, et d'un prix assez élevé, est souvent l'objet de falsifications; on y a mêlé du sulfate de chaux cristallisé, de l'acide stéarique, de l'amidon, du sucre, de la mannite, de la salicine et du sulfate de cinchonine.

L'addition des matières minérales se reconnaît par la calcination. La salicine est immédiatement décelée par la couleur rouge qu'elle prend par l'acide sulfurique. Les matières solubles dans l'eau comme la mannite, le sucre, sont découvertes de la manière suivante: on prend par l'eau le sulfate de quinine suspect, on additionne la solution d'eau de baryte pour précipiter

la petite quantité de sulfate de quinine dissoute, on sépare l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, on porte à l'ébullition, et l'on filtre. La liqueur filtrée ne doit donner aucun résidu par l'évaporation, si le sulfate est pur; dans le cas d'une falsification par des substances solubles dans l'eau, on les retrouve dans cette solution.

Quant à l'amidon, à la magnésie, aux sels minéraux, ils restent à l'état de résidu insoluble, lorsqu'on prend le sulfate de quinine suspect par l'alcool bouillant.

Pour déceler les acides gras, comme l'acide stéarique, on dissout le sulfate dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique; les acides gras ne se dissolvent pas dans ces conditions.

Le sulfate de quinine du commerce renferme 2 ou 3 pour 100 de sulfate de cinchonine, provenant d'une purification imparfaite; une plus grande proportion de sulfate de cinchonine serait due à la fraude. On décèle celui-ci très-rapidement en mettant à profit la différence de solubilité de la quinine et de la cinchonine dans l'éther; on met un gramme de sulfate de quinine dans un tube fermé à un bout, on y ajoute une douzaine de grammes d'éther, puis 1 à 2 grammes d'ammoniaque, et l'on agite vivement. Si le sulfate est pur, on a deux couches limpides, l'une d'eau, l'autre d'éther renfermant la quinine en solution. S'il renferme de la cinchonine, celle-ci forme un précipité qui reste en suspension à la surface de la couche aqueuse.

Le sulfate de quinine du commerce non fraudé donne une très-faible couche chatoyante de cinchonine; on peut néanmoins le considérer comme pur.

213. Action physiologique de la quinine et de ses sels. — La quinine et ses sels, lorsqu'ils ne sont administrés qu'à doses très-faibles, ne donnent lieu

qu'à des phénomènes physiologiques peu marqués; mais, avec une dose plus élevée, 1 gramme de sulfate de quinine, par exemple, administré à un adulte, on observe les phénomènes suivants. Au bout d'une heure ou deux, il se produit une légère ivresse, marquée par des vertiges, des bourdonnements d'oreille, la chaleur de la peau, la coloration de la face, la fréquence et la dureté du pouls. Cette période d'excitation disparaît bientôt, et fait place à une période de sédation marquée par le ralentissement et la faiblesse du pouls.

Dans le cas où le sulfate de quinine a été pris à dose toxique, le malade tombe dans un état de prostration complète, dans un coma profond auquel il succombe souvent; on a observé des empoisonnements mortels par l'administration de 40 grammes de sulfate de quinine en deux jours, mais il n'est pas besoin de doses si élevées pour déterminer des accidents, car, suivant M. Briquet, le sulfate de quinine à la dose de 4 grammes, surtout quand il est administré à cette dose plusieurs jours de suite, peut amener la mort d'un homme adulte.

Le sulfate de quinine n'a pas d'action irritante sur les organes de la digestion. Sous son influence, on voit la rate hypérémiée diminuer rapidement de volume.

La quinine et ses préparations sont des antipériodiques précieux; on les emploie non-seulement contre la fièvre intermittente, mais encore contre toutes les névralgies qui offrent le caractère de l'intermittence, et qui sont si fréquentes dans les pays de marais On les prescrit aussi avec succès contre le rhumatisme articulaire aigu.

De toutes les préparations de quinine, le sulfate est le plus employé, à doses variant de 0,20 à 1,50, suivant les indications.

La quinine est éliminée par les urines, où l'on con-

state sa présence par la formation du précipité brun marron qu'elle donne avec l'iodure ioduré de potassium.

214. Quinidine et Quinicine. — On connaît deux bases isomériques de la quinine. L'une d'elles, la *quinidine*, se trouve dans la matière résineuse qu'on avait appelée quinoïdine, et qui se précipite par l'addition du carbonate de soude aux dernières eaux mères d'où a cristallisé le sulfate de quinine. La quinidine est un produit d'altération de la quinine sous l'influence des rayons solaires (Pasteur). Elle est cristallisée en gros prismes rhomboïdaux renfermant deux molécules d'eau de cristallisation; elle présente avec l'eau chlorée et l'ammoniaque la même réaction que la quinine.

La *quinicine* est une masse résineuse, demi-fluide; elle provient d'une transposition moléculaire de la quinine sous l'influence de la chaleur. Le sulfate de quinine, chauffé pendant trois ou quatre heures entre 120 et 130°, avec un peu d'eau et d'acide sulfurique, se transforme en sulfate de quinicine.

215. **Cinchonine.** $C^{20}H^{24}Az^{2}O$. — Cet alcali, qui se trouve à l'état de sulfate dans les liqueurs d'où a cristallisé le sulfate de quinine, s'en sépare par l'addition de l'ammoniaque à la solution du sulfate; le précipité, qui renferme aussi de la quinine, est repris par l'alcool; la cinchonine, moins soluble, cristallise la première.

La cinchonine se présente en prismes quadrilatères ou en aiguilles déliées, incolores, brillantes, ne se dissolvant que dans 2 500 parties d'eau bouillante, presque insoluble dans l'éther, très-peu soluble dans le chloroforme, les huiles essentielles et les huiles grasses. L'alcool concentré en dissout 3 pour 100 seulement. Elle fond à 257° en un liquide incolore qui devient cristallin par le refroidissement; elle se sublime en prismes

brillants dans un courant d'hydrogène. Sa saveur est amère, et elle agit comme fébrifuge, mais elle est moins active que la quinine; elle n'est pas usitée en France.

Elle se combine aux acides en donnant des sels cristallisés qui ressemblent aux sels de quinine, mais qui sont plus solubles dans l'alcool.

On connaît deux bases isomériques de la cinchonine, la *cinchonidine* et la *cinchonicine*, qui correspondent à la quinidine et à la quinicine.

La *cinchovatine* ou *aricine* est un alcaloïde retiré de divers quinquinas; elle renferme $C^{23}H^{26}Az^2O^4$; elle n'est pas usitée.

ALCALOÏDES DES STRYCHNOS.

216. Diverses plantes, du genre strychnos, renferment deux alcaloïdes, la brucine et la strychnine, qui ont été découverts par Pelletier et Caventou. Ce sont : la noix vomique, semences du *Strychnos nux vomica,* l'écorce du vomiquier ou de fausse angusture, provenant de la même plante, la fève de Saint-Ignace, semences du *Strychnos Ignatii,* le bois de couleuvre, racine du *Strychnos colubrina*, et l'écorce du *Strychnos tieuté*, qui sert à préparer l'*upas tieuté*, poison dont les naturels des îles de la Sonde se servent pour enduire les pointes de leurs flèches.

217. **Strychnine.** $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. — Différents modes opératoires sont employés pour l'obtention de la strychnine; le suivant, dû à Henry fils, est à peu près le procédé général d'extraction des alcalis végétaux.

Les noix vomiques réduites en poudre assez fine, soit au pilon, soit au moulin, sont traitées au bain-marie par quatre ou cinq fois leur poids d'alcool aiguisé d'acide sulfurique; on ajoute aux liqueurs alcooliques de

la chaux vive en excès; la chaux s'empare de tous les acides et des matières colorantes, et la strychnine reste en solution dans l'alcool. On lave avec de l'alcool le dépôt calcaire, on filtre et l'on distille les liquides alcooliques dans un alambic. Le résidu est un mélange de strychnine et de brucine fortement coloré; on redissout dans un acide et l'on précipite à froid par l'ammoniaque.

On sépare la brucine de la strychnine, en mettant le précipité en digestion avec de l'alcool faible qui dissout la première; le résidu est repris par l'alcool concentré et bouillant, puis la solution est traitée par le noir animal et filtrée; la strychnine cristallise par le refroidissement. Un kilogramme de noix vomique fournit près de 2 grammes de strychnine.

La strychnine est en octaèdres à base rectangulaire, incolores, inodores, d'une amertume excessive; elle ne se dissout que dans 2 500 fois son poids d'eau bouillante. Elle est insoluble dans l'éther, les huiles grasses, facilement soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, dans le chloroforme et dans les huiles volatiles.

Pure, elle n'est pas colorée par l'acide azotique, mais lorsqu'elle renferme une trace de brucine, elle développe une coloration rouge.

La réaction suivante est caractéristique pour la strychnine; lorsqu'on la triture avec un peu de peroxyde de plomb (oxyde puce de plomb) en présence de l'acide sulfurique très-concentré, elle se colore en bleu, passant rapidement au violet, puis au rouge, et au bout de quelques heures au jaune serin.

L'action du chlore permet également de reconnaître la strychnine; dès qu'une bulle de chlore arrive dans une solution, même très-étendue de cet alcali, il se orme un nuage blanc qui s'étend peu à peu dans tout

le liquide, et qui est dû à la production de strychnine trichlorée.

218. — ACTION DE LA STRYCHNINE SUR L'ÉCONOMIE. — La strychnine est un poison tétanique des plus terribles. Elle éteint l'action des nerfs sensitifs, en excitant violemment les nerfs moteurs. Elle peut amener la mort, même à la dose de 2 centigrammes, et quelquefois d'une manière soudaine. Lorsque la mort ne survient pas immédiatement, on observe des vertiges, de la roideur dans les muscles, puis des convulsions tétaniques excessivement violentes. Après une ou deux minutes, les symptômes disparaissent pour revenir bientôt, avec une violence plus grande ; les accès se succèdent rapidement, et le malade succombe pendant un de ces accès ou tombe dans le collapsus et ne tarde pas à mourir.

On emploie les sels de strychnine en médecine pour combattre certaines paralysies; c'est un médicament auquel l'organisme ne s'habitue pas et qu'on doit ne prescrire qu'à très-petite dose.

219. **Brucine** $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$. — Dans les eaux mères alcooliques d'où la strychnine s'est déposée, se trouve la brucine. On sature ces eaux mères par de l'acide oxalique, on évapore, et l'on recueille les cristaux d'oxalate de brucine. Ce sel étant dissous dans l'eau, on le précipite par la magnésie, et l'on reprend le dépôt par l'alcool; celui-ci en s'évaporant abandonne la brucine cristallisée.

La brucine est en prismes rhomboïdaux obliques, s'effleurissant rapidement à l'air, solubles dans 500 parties d'eau bouillante, insolubles dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool; arrosée d'acide azotique, elle se colore en rouge et dégage à une douce chaleur de l'acide carbonique et de l'azotite de méthyle.

Ses sels sont cristallisables, d'une saveur amère;

comme la brucine elle-même, ils se colorent en rouge par l'acide azotique.

La brucine agit sur l'économie de la même manière que la strychnine, mais à dose beaucoup plus élevée. Elle n'est pas usitée.

ALCALOÏDE DE LA BELLADONE.

220. **Atropine.** $C^{17}H^{23}AzO^3$. — L'atropine a été retirée de la belladone en 1833 (Geiger et Hess, Mein).

Elle cristallise en aiguilles soyeuses, inodores, incolores, d'une saveur âcre et amère. Elle fond à 90°, et se volatilise à 140° en se décomposant en grande partie; très-soluble dans l'alcool, elle se dissout dans 35 parties d'éther froid, 6 parties d'éther bouillant, 200 parties d'eau froide et 54 parties d'eau bouillante.

Par les agents oxydants, elle donne de l'acide benzoïque et de l'hydrure de benzoyle ; chauffée avec de l'eau de baryte à 100°, elle se dédouble en une nouvelle base, appelée *tropine* $C^8H^{15}AzO$, et un acide, l'acide atropique $C^9H^8O^2$, qui est isomère de l'acide cinnamique (Kraut).

D'après cette réaction on pourrait regarder l'atropine comme un atropate de tropine ; il n'en est rien, l'atropate de tropine est une masse visqueuse, incristallisable, qui n'a aucune des propriétés chimiques ou physiologiques de l'atropine.

Le *sulfate d'atropine*, très-employé en médecine pour conserver la dilatation de la pupille, est en aiguilles déliées, insolubles dans l'éther, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool ; on le prépare en ajoutant une solution de dix parties d'atropine dans l'éther pur et sec, à un

mélange de 1 partie d'acide sulfurique et 10 parties d'alcool.

221. Action de l'atropine sur l'organisme. — L'atropine, principe actif de la belladone, agit comme celle-ci sur l'organisme; c'est un poison violent, même à très-faibles doses. Un centigramme appliqué sur le derme dénudé d'un homme adulte suffit pour amener les symptômes d'empoisonnement; la pupille est fortement dilatée, les hallucinations et le délire apparaissent, le pouls est faible, les extrémités se refroidissent, la sensibilité générale devient obtuse.

Au bout de douze à vingt heures, ces phénomènes effrayants disparaissent.

Fait remarquable, les lapins ne sont nullement affectés par l'injection de 15 centigrammes d'atropine, les chiens résistent à l'administration de 30 centigrammes de la même substance.

On emploie en thérapeutique les injections sous-cutanées de sulfate d'atropine pour calmer les douleurs nerveuses. Mais c'est surtout pour dilater la pupille qu'on a recours au sulfate d'atropine. On se sert d'une solution de 20 centigrammes de ce sel pour 32 grammes d'eau distillée; une seule goutte de cette solution, placée au contact de la cornée et de la conjonctive pendant quelques instants, suffit pour amener en vingt ou vingt-cinq minutes une dilatation complète avec immobilité de la pupille.

222. Citons encore les alcaloïdes suivants, qui ont tous une puissante action sur l'économie :

L'*hyoscyamine*, cristallisée en aiguilles soyeuses, et qu'on extrait des semences de jusquiame (*Hyoscyamus niger*, Solanées). Elle est très-toxique; ses propriétés physiologiques se rapprochent de celles de l'atropine.

La *vératrine*, extraite du *Veratrum sabadilla* et du

Veratrum album (Colchicacées); elle est en prismes rhomboïdaux transparents. C'est un poison violent, irritant et narcotique.

La *colchicine*, extraite du *Colchicum autumnale*. Elle agit à la manière des poisons âcres.

L'*aconitine*, principe actif de l'aconit (*Aconitum napellus*). C'est une poudre blanche, amorphe, vénéneuse.

L'*ésérine* ou *physostigmine*, substance cristallisée, retirée par M. Vée de la fève de Calabar (*Physostigma venenosum*, Légumineuses). — La fève de Calabar est l'antagoniste de la belladone; une goutte d'une solution au 5e d'extrait alcoolique de fève de Calabar amène rapidement la contraction de la pupille.

223. Recherche des alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement. — M. Stas a donné un procédé général propre à la recherche des alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement. Ce procédé repose : 1° sur la solubilité dans l'eau et l'alcool des sels que forment les alcaloïdes avec un excès d'acide tartrique; 2° sur la décomposition de ces sels acides en solution, par le bicarbonate de potasse ou de soude, et la mise en liberté des alcaloïdes; 3° sur la propriété que possède l'éther employé en quantité suffisante, d'enlever à la liqueur aqueuse les alcaloïdes mis en liberté.

Voici comment on opère : on divise les organes, foie, cœur, poumons, on les additionne du double de leur poids d'alcool pur et concentré, on chauffe le tout dans un ballon au bain-marie entre 70° et 75°, après y avoir ajouté 1 gr. à 2 gr. d'acide tartrique. On laisse refroidir, on jette la masse sur un filtre, on lave la partie insoluble avec de l'alcool concentré; on évapore les liqueurs alcooliques à une basse température (35°) ou mieux dans le vide, si l'on peut. Dans le cas où pendant l'évaporation il se sépare des matières inso-

lubles, on filtre sur un filtre mouillé, on lave celui-ci avec un peu d'eau, et l'on évapore à siccité sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique concentré ou dans le vide. L'extrait acide est ensuite dissous dans un peu d'eau, et introduit dans un petit flacon où on l'additionne peu à peu de bicarbonate de soude pur jusqu'à ce qu'il n'y ait plus effervescence. On ajoute alors à la solution 4 ou 5 fois son volume d'éther pur, et quand, par le repos, le tout s'est séparé en deux couches, on décante une petite partie de la couche éthérée et on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans une capsule de verre ; le résidu constitue l'alcaloïde cherché : il peut être liquide ou solide.

Quand l'alcaloïde est liquide et volatil, on voit sur les parois de la capsule après l'évaporation de l'éther, des stries liquides qui se réunissent au fond du vase, et qui, à la chaleur seule de la main, développent une odeur âcre et désagréable ; dans ce cas on ajoute à la solution éthérée 1 ou 2 centimètres cubes de potasse en solution concentrée ; on agite vivement, on décante la solution éthérée, on reprend le résidu à plusieurs reprises par l'éther ; et toutes les solutions éthérées étant réunies, on y ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'eau distillée additionnée de 1/5 d'acide sulfurique pur. L'alcaloïde passe à l'état de sulfate, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau ; on décante l'éther, et on a l'alcaloïde à l'état de sulfate en solution dans l'eau ; de cette manière, les matières animales que l'éther pouvait tenir en solution sont séparées du sulfate de la base. Pour en isoler la base, on ajoute à cette solution aqueuse un excès de soude, on agite avec de l'éther pur, qui s'empare de l'alcaloïde et qui par l'évaporation l'abandonne à l'état de pureté.

Quand l'alcaloïde est solide, on peut ne pas obtenir

de suite un résidu par l'évaporation de l'éther, quelques bases pouvant se trouver à l'état de sels non décomposables par le bicarbonate de soude. Quoi qu'il en soit, qu'il y ait un résidu ou non par l'évaporation d'une petite quantité d'éther, on ajoute dans le flacon où l'on a déjà mis du carbonate de soude, une solution de potasse concentrée et l'on agite vivement avec l'éther. Celui-ci s'empare de l'alcaloïde devenu libre : on laisse alors évaporer la solution éthérée, et il reste ordinairement un résidu composé d'un liquide incolore, laiteux, tenant un corps en suspension, bleuissant le papier rouge de tournesol, d'une odeur animale, mais non pas âcre et piquante comme celle d'un alcaloïde volatil.

Pour reconnaître la nature de l'alcaloïde, il faut l'isoler à l'état de pureté ; à cet effet, on projette dans la capsule quelques gouttes d'eau faiblement acidulée d'acide sulfurique ; la base se dissout, tandis que les matières grasses restent insolubles. Le liquide aqueux est limpide, on le décante, on lave de nouveau avec de l'eau acide, et les solutions acides sont évaporées dans le vide. On mêle ensuite le résidu avec une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, et l'on reprend le tout par l'alcool absolu. Celui-ci par l'évaporation abandonne l'alcaloïde à l'état de pureté ; il ne reste plus qu'à en déterminer la nature par l'examen de ses caractères physiques et de ses propriétés chimiques.

CHAPITRE XVIII

CORPS A SÉRIER (suite). — MATIÈRES ALBUMINOÏDES

Matières albuminoïdes : Albumine, Fibrine, Caséine, Hémoglobine, Gluten. — Congénères des albuminoïdes : Osséine, Gélatine, Chondrine.

224. **Matières albuminoïdes.** — Sous ce nom, on désigne un groupe de matières azotées, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du soufre, présentant un ensemble de propriétés communes, une composition centésimale presque identique, et se rapprochant de l'albumine par leurs caractères physico-chimiques et physiologiques.

Les matières albuminoïdes sont solides, amorphes, excepté l'hémoglobine, qui est cristallisée; leur odeur est nulle, leur saveur faible. Elles sont insolubles dans l'alcool, l'éther et tous les liquides neutres d'origine organique; leur solubilité dans l'eau est variable, et souvent résulte de la présence des acides, des alcalis ou des sels minéraux. Elles agissent sur la lumière polarisée, et devient vers la gauche le plan de polarisation de la lumière.

Leur composition centésimale, abstraction faite des sels minéraux, dont il est très-difficile de les séparer, paraît être la même, et les analyses des matières albuminoïdes fournissent les mêmes chiffres que l'albumine du blanc d'œufs, qui a donné à Dumas et Cahours les chiffres suivants :

Carbone	54,3
Hydrogène	7,1
Azote	15,8
Soufre	1,8
Oxygène	21,0
	100,0

chiffres qu'il est impossible de traduire en formule, la constitution des matières albuminoïdes restant tout à fait obscure, car on ne leur connaît pas de réactions qui puissent nettement l'indiquer.

M. Sterry Hunt regarde les matières albuminoïdes comme étant des amides de la cellulose; il pense que le soufre qu'on trouve à l'analyse, correspond à certaines de ces amides dans lesquelles une portion de l'oxygène serait remplacée par du soufre.

Suivant Gerhardt, il n'y aurait qu'un seul et même principe, acide faible, qui tantôt soluble, tantôt insoluble, constituerait l'albumine, la fibrine, la caséine, suivant qu'il serait ou non combiné à des alcalis ou uni à des sels minéraux.

Les matières albuminoïdes, abandonnées à l'état humide, se décomposent et se transforment rapidement en d'autres substances; leur aptitude à se putréfier facilement les distingue des autres matières organiques.

Soumises à l'action de la chaleur, elles se boursouflent et se décomposent en fournissant des produits variés et nombreux ; il se dégage de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, des ammoniaques composées, des hydrocarbures et des produits oxygénés mal connus, tandis qu'il reste un charbon volumineux et riche en azote.

Elles se dissolvent à froid dans la potasse caustique. Elles sont décomposées par les solutions alcalines concentrées et bouillantes, en fournissant comme

états bien distincts, en solution comme dans le blanc d'œuf, ou bien coagulée par la chaleur. L'albumine soluble se rencontre dans presque tous les liquides de l'organisme, dans la lymphe, le chyle, le sérum du sang, dans le liquide amniotique de la femme avant la délivrance. L'urine normale n'en renferme pas, mais l'albumine s'y trouve en grande quantité dans certains états pathologiques. A proprement parler, ce n'est pas de l'albumine pure que contiennent les organes de l'économie, mais de l'albumine mélangée ou combinée à des alcalis ou à des sels minéraux; de là certaines différences de propriétés observées dans l'albumine d'origines différentes.

L'albumine végétale possède les réactions caractéristiques de l'albumine du blanc d'œuf.

L'albumine du blanc d'œuf y est mélangée de sel marin et de phosphate de chaux. M. Wurtz l'isole à l'état de pureté, de la manière suivante : on délaye le blanc d'œuf dans deux fois son volume d'eau, on passe à travers un linge, et l'on ajoute à la liqueur filtrée une solution de sous-acétate de plomb, qui amène la formation d'un précipité abondant. Après avoir lavé ce précipité, on le délaye dans l'eau et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique. L'albuminate de plomb est décomposé et l'albumine pure reste en solution; on la filtre sur du papier lavé à l'acide, pour séparer le carbonate de plomb. La liqueur albumineuse renferme encore quelques traces de plomb, on l'additionne de quelques gouttes d'hydrogène sulfuré, et l'on chauffe lentement jusqu'à 60°, de manière à déterminer un trouble; il se coagule quelques flocons d'albumine, qui entraînent tout le sulfure de plomb. La liqueur filtrée est évaporée à une température inférieure à 40°; le résidu est de l'albumine soluble et pure.

L'albumine soluble est une masse transparente, amorphe, incolore, inodore; ses solutions se troublent à 60° et se coagulent à 75°. L'alcool concentré, l'aniline, la créosote, les acides minéraux concentrés amènent la coagulation de l'albumine; l'acide phosphorique ordinaire, l'acide acétique, l'acide tartrique et la plupart des acides organiques ne précipitent pas la solution d'albumine.

L'albumine coagulée est insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique la dissout en la transformant en une nouvelle substance, la syntonine.

Les alcalis s'y combinent en donnant, suivant la concentration de la liqueur alcaline, des solutions ou des masses gélatineuses qui présentent tous les caractères de la caséine en solution ou de la caséine précipitée. Avec les terres alcalines, baryte, chaux, strontiane, elle forme des combinaisons insolubles qui durcissent promptement à l'air; on se sert dans les laboratoires d'un mélange de blanc d'œuf et de chaux, pour obtenir un lut très-dur et très-résistant.

Le bichlorure de mercure précipite complétement les solutions d'albumine, à l'état d'albuminate de mercure; la formation de ce précipité tout à fait insoluble, explique l'emploi du blanc d'œuf comme contre-poison dans les empoisonnements par les sels de mercure.

226. *Recherche et dosage de l'albumine.* — C'est un des principes dont le médecin est souvent appelé à constater la présence dans l'urine; on y arrive facilement en chauffant l'urine jusqu'à l'ébullition; si l'urine est acide, l'albumine se précipite en flocons; si elle est neutre ou alcaline, on y ajoute après l'ébullition quelques gouttes d'acide azotique, qui déterminent alors la précipitation de l'albumine. L'addition de l'acide azotique a un autre avantage : dans les urines faiblement

acides, on obtient souvent par l'ébullition un précipité floconneux que l'on confondrait avec l'albumine, et qui est dû à la séparation de phosphates terreux; en versant un peu d'acide azotique dans l'urine bouillie, on voit disparaître le précipité des phosphates qui se dissolvent, tandis que le précipité d'albumine persiste.

On dose l'albumine en recueillant le précipité sur un filtre taré, lavant à l'eau, à l'alcool et à l'éther, séchant à 120°, et pesant après que le précipité s'est refroidi, à l'abri de l'humidité. Il est bon de rechercher ensuite sur ce précipité les caractères généraux des matières albuminoïdes (action du nitrate acide de mercure, action de l'acide chlorhydrique concentré.)

227. Les matières albuminoïdes les plus voisines de l'albumine sont : la *vitelline*, qu'on extrait du jaune d'œuf en lavant celui-ci à l'éther, mais qui ne paraît être qu'un mélange d'albumine et de caséine.

La *globuline* ou matière azotée des globules du sang, présentant la plupart des propriétés de l'albumine, s'en distinguant en ce qu'elle est précipitée par un courant de gaz carbonique. Suivant Schmidt et Hoppe Seyler, elle serait identique avec la substance fibrino-plastique, et existerait dans les globules, combinée à un pigment ferrugineux, l'hématine, pour constituer l'hématocristalline ou hémoglobine (voy. plus bas).

L'*hydropisine* trouvée dans le liquide de l'ascite; elle ne diffère de l'albumine que par son insolubilité dans l'eau chargée de sulfate de magnésie.

La *pancréatine*, extraite du suc pancréatique; elle est colorée en rouge par l'eau de chlore, et a la propriété de transformer l'amidon, les graisses et les substances albuminoïdes en produits assimilables.

La *paralbumine*, trouvée dans les kystes de l'ovaire;

elle se précipite à chaud par l'acide acétique et par le ferrocyanure de potassium.

La *métalbumine*, trouvée dans des exsudations hydropiques; elle se distingue de la paralbumine en ce qu'elle n'est pas précipitée par le ferrocyanure, et ne donne qu'un léger trouble avec l'acide acétique.

Toutes ces substances n'ont pas de caractères très-tranchés. Il n'en est pas de même du principe azoté des globules du sang, car, dans certaines conditions, il peut être isolé à l'état de cristaux, constituant l'hémoglobine.

228. **Hémoglobine** (*hématocristalline*). — L'hémoglobine est la matière colorante du sang; c'est une combinaison d'hématine (voy. plus loin) et de matières albuminoïdes (globuline); elle renferme, au nombre de ses éléments, du fer en quantité notable, car l'hématocristalline du cochon d'Inde a fourni à Lehmann 18 pour 100 d'oxyde de fer. Les cristaux du sang, signalés par Funcke, étudiés par Lehmann, s'obtiennent facilement avec le sang du cochon d'Inde, du chien, du rat, de l'écureuil, en agitant le sang avec son volume d'éther et abandonnant le mélange à la température de 0°; presque aussitôt les cristaux se séparent du liquide, et par l'agitation s'attachent aux parois du ballon.

Les cristaux obtenus avec le sang de divers animaux, ne présentent ni la même forme, ni la même solubilité; les cristaux du sang d'homme, de cheval, de poisson, de hérisson, de chien, sont prismatiques; ceux du cochon d'Inde, de la souris, constituent des tétraèdres, et sont beaucoup moins solubles.

La solution aqueuse des cristaux d'hémoglobine se coagule à 63°; elle s'altère promptement au contact de l'air; les alcalis, les acides détruisent de même l'hémoglobine, et la dédoublent en hématine, et en une

matière albuminoïde, que Berzélius avait appelée *globuline*, et qui paraît être identique avec la substance fibrinoplastique.

L'hémoglobine, séparée du sang et desséchée à froid, absorbe l'oxygène avec la plus grande facilité; il suffit d'introduire de l'hémoglobine dans un tube plein d'oxygène, et renfermant un peu d'eau distillée préalablement bouillie, et placé sur la cuve à mercure pour voir se produire une absorption d'oxygène.

L'oxyhémoglobine existe dans les globules du sang artériel; cette combinaison d'oxygène et d'hémoglobine se détruit en partie dans le vide; on enlève de même et entièrement l'oxygène à l'hémoglobine en ajoutant à ces solutions un agent réducteur comme le sulfhydrate d'ammoniaque, qui la transforme alors en hémoglobine réduite; dans le sang veineux on trouve tout à la fois de l'hémoglobine réduite et de l'oxyhémoglobine. Si l'on agite au contact de l'air l'hémoglobine réduite, elle absorbe de nouveau de l'oxygène.

Toutes ces réactions, qui ont lieu aussi bien avec le sang qu'avec l'hémoglobine isolée, se constatent rapidement par les propriétés optiques de l'hémoglobine. On sait qu'un rayon de lumière blanche passant à travers un prisme, se décompose et donne les sept couleurs du spectre; si l'on place entre la lumière et le prisme une solution étendue d'oxyhémoglobine ou tout simplement du sang étendu d'eau, on ne voit plus le spectre intact, mais il présente entre les raies D et E du spectre deux bandes noires; l'une plus nette, plus sombre, près de la raie D, l'autre plus large et plus pâle, près de la raie E. Ces deux bandes noires sont caractéristiques de la présence de l'oxyhémoglobine, qui a ainsi deux bandes d'absorption, par lesquelles ne passe pas la lumière.

Si alors on verse dans le sang quelques gouttes de

sulfhydrate d'ammoniaque, et qu'on chauffe à 30 ou 40°, l'oxyhémoglobine se réduit, et au lieu des deux bandes noires de l'oxyhémoglobine, on voit dans le spectre une seule bande plus large que les premières, et intermédiaire à l'endroit qu'occupaient celles-ci ; cette bande caractérise l'hémoglobine réduite. Qu'on agite alors le sang au contact de l'air, en secouant vivement le tube pendant quelques instants, l'hémoglobine s'oxyde et présente de nouveau dans le spectre les deux bandes de l'oxyhémoglobine.

Ces réactions très-sensibles permettent de constater la présence de petites quantités de sang et pourront être utilisées en médecine légale.

L'hémoglobine se combine aussi à l'oxyde de carbone, à l'acide cyanhydrique, et ces combinaisons présentent dans le spectre des bandes d'absorption qui leur sont propres.

229. HÉMATINE. — L'hématine est le produit de décomposition de l'hémoglobine. On l'extrait en agitant le sang défibriné avec de l'éther, ajoutant de l'acide acétique qui dédouble l'hémoglobine, agitant quelque temps, décantant et filtrant la solution éthérée ; on laisse reposer, on recueille le précipité et on le lave avec de l'alcool et de l'éther.

L'hématine est amorphe, brun rouge, insoluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, très-peu soluble dans l'acide acétique : on l'a représentée par la formule $C^{34}H^{34}Az^{4}FeO^{3}$.

En solution acidulée par l'acide acétique, elle présente une large bande d'absorption à la place de la raie C du spectre ; ses solutions alcalines se reconnaissent à deux raies d'absorption entre D et E. On fait facilement apparaître ces bandes d'absorption en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique ou d'un alcali à du sang dans

lequel on vient de constater au spectroscope les caractères de l'oxyhémoglobine.

Lorsqu'à de l'hématine ou à une goutte de sang placée sur le champ du microscope, on ajoute de l'acide acétique et un peu de chlorure de sodium, on voit apparaître de petits cristaux, sous forme de tables rhomboïdales, aplaties, à angles aigus. Ces cristaux constituent l'*hémine*, que les uns regardent comme de l'hématine cristallisée, d'autres comme un chlorhydrate d'hématine.

L'*hémine* cristallisée est brune, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans les solutions alcalines concentrées; la solution est précipitée par les acides, les sels alcalins et terreux; traitée par l'acide sulfurique, elle dégage de l'acide chlorhydrique.

Cette transformation du sang en cristaux par l'action de l'acide acétique et du chlorure de sodium a été utilisée par Brucke dans les recherches médico-légales pour reconnaître les taches de sang. Voici ce qu'en dit Virchow :

« On mélange du sang desséché avec du chlorure de sodium cristallisé, desséché et pulvérisé, on jette sur le mélange de l'acide acétique cristallisable, et l'on évapore à siccité au bain-marie; on obtient de cette manière des cristaux d'hémine dans les points où se trouvaient les corpuscules sanguins. Cette réaction est extrêmement fidèle; il n'y a pas de substance, l'hématine exceptée, qui puisse subir une semblable transformation. On peut ainsi déceler des quantités très-faibles de sang; seulement il ne faut pas qu'il soit répandu sur une trop large surface; il serait difficile de faire cette expérience en prenant du sang sur un linge qui aurait été trempé dans un liquide teint de sang. J'ai pu reconnaître par ce procédé des taches de sang sur les

manches de l'habit d'un homme assassiné ; les gouttes de sang n'avaient qu'une ligne de diamètre, et à l'aide du microscope, il fut aisé d'y reconnaître, après avoir employé le procédé indiqué plus haut, une énorme quantité de cristaux d'hémine. »

230. **Hématoïdine.** — L'hématine se rencontre quelquefois dans les épanchements sanguins transformée en une matière rouge, cristallisée, qu'on a désignée sous le nom d'hématoïdine. L'hématoïdine ne renferme pas de fer, elle est insoluble dans les réactifs neutres, dans l'acide acétique, peu soluble dans la potasse, la soude et les acides minéraux étendus. Elle se dissout dans l'ammoniaque ; la dissolution est rouge amarante et passe bientôt au jaune safran.

231. **Caséine.** — Cette substance albuminoïde existe en solution dans le lait, elle s'en sépare à l'état solide sous l'influence de divers agents. La coagulation du lait et la séparation de la caséine ont lieu par l'action de la présure, des fleurs d'artichaut, par l'addition des acides (excepté l'acide tartrique, l'acide cyanhydrique), par la production spontanée d'acide lactique, lorsque le lait commence à subir la fermentation lactique, et par un grand nombre de sels neutres qui agissent mieux à chaud qu'à froid. Il est à remarquer que l'acide acétique, l'acide phosphorique ordinaire, l'acide tartrique peuvent être ajoutés au lait de manière à lui donner une réaction franchement acide sans le coaguler. Le phénomène de la coagulation n'a lieu qu'avec un excès de ces acides : par un très-grand excès d'acide acétique, la caséine se redissout. La non-coagulation du lait dans un milieu déjà sensiblement acide est due à la présence des phosphates terreux.

La caséine est une combinaison d'albumine et d'alcali, un albuminate alcalin. En effet, si l'on ajoute

goutte à goutte une solution de potasse concentrée à du blanc d'œuf battu avec son volume d'eau, et réduit par l'évaporation à la température de 40°, à la moitié de son volume, le liquide se prend en gelée; cette gelée étant lavée à grande eau pour enlever l'excès d'alcali, puis dissoute dans l'eau tiède, donne une solution qui est précipitée par l'acide acétique. Le précipité présente tous les caractères de la caséine coagulée.

La caséine coagulée est sans odeur ni saveur; elle est amorphe, blanche, très-soluble dans les alcalis, les carbonates alcalins, le chlorhydrate d'ammoniaque, l'azotate de potasse et le phosphate de soude. Elle présente les réactions des matières albuminoïdes; de plus, abandonnée au contact de l'air, elle donne de la leucine et de la tyrosine entre autres produits de putréfaction.

La *légumine* qu'on trouve dans les végétaux a les mêmes réactions que la caséine; on la désigne sous le nom de caséine végétale.

232. **Albuminose.** — Par l'action du suc gastrique, les matières albuminoïdes se dissolvent, et la solution contient alors ce qu'on a appelé albuminose ou peptone. On admet différentes espèces de peptones, suivant la nature de la matière albuminoïde dissoute par le suc gastrique; ces différences reposent sur des caractères peu tranchés; une peptone précipite par l'acide azotique et par le ferrocyanure, une autre par l'acide acétique et le ferrocyanure, et non par l'acide azotique, une autre enfin par l'acide azotique seul. Leur caractère commun est d'être solubles dans l'eau, précipitables par le sublimé corrosif et de passer à travers les membranes; c'est la forme que prennent les matières albuminoïdes pour être absorbées. Avant de passer à l'état de peptones, ces matières paraissent se transformer en syntonine ou parapeptone (voy. plus loin).

233. **Fibrine.** — Lorsque le sang sort de la veine, il se coagule sous forme d'une masse presque gélatineuse, qui se contracte par expression du sérum, et est formée d'un réseau de filaments élastiques; cette coagulation est due à la production de fibrine; en battant le sang avec des baguettes, on isole la fibrine en filaments blancs et élastiques qui s'attachent aux baguettes.

Par la dessiccation, la fibrine devient dure, cassante, très-hygrométrique, et reprenant dans l'eau son apparence et son poids primitifs. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques étendus et dans l'ammoniaque avec production d'albuminate alcalin; l'acide chlorhydrique au millième la dissout à l'état de syntonine, comme les autres matières albuminoïdes. Elle se dissout vers 40° dans les solutions de salpêtre, de sulfate de soude, et de sel marin au dixième, et ces solutions se coagulent par la chaleur.

Un caractère important de la fibrine est son action sur l'eau oxygénée, qu'elle décompose par le seul contact. Chauffée à 72° elle perd son action sur l'eau oxygénée.

La fibrine se forme par la coagulation du plasma du sang, mais elle n'y préexiste pas; elle résulte de la combinaison de deux substances, l'une dite *fibrinogène*, l'autre *fibrino-plastique*, qui ne réagissent pas dans les vaisseaux, mais par des causes complétement inconnues, se combinent en dehors de ceux-ci pour former la fibrine. Schmidt isole ces deux substances de la manière suivante: on reçoit le sang du cheval dans une solution concentrée de sulfate de soude, qui en retarde la coagulation, on sépare les globules par décantation et dans la liqueur on fait passer un courant d'acide carbonique; il se sépare des flocons légers qu'on recueille par filtration; après l'enlèvement de ces flocons (*substance*

fibrinoplastique appelée aussi *paraglobuline*, le sang n'est plus coagulable. En continuant le courant d'acide carbonique pendant longtemps, il se sépare des masses visqueuses adhérentes aux parois du vase (*substance fibrinogène*).

Ces deux substances, insolubles dans l'eau bouillie ou chargée d'acide carbonique, sont solubles dans l'eau aérée et dans les alcalis caustiques ou carbonatés. Toutes deux agissent sur l'eau oxygénée comme la fibrine, mais leurs solutions ne se coagulent pas, même par l'action de la chaleur; mais vient-on à mélanger les deux solutions de ces deux corps, il y a immédiatement coagulation et production de fibrine. Certains liquides pathologiques, comme le liquide de l'hydrocèle, ne se coagulent pas spontanément; ils renferment la substance fibrinogène, car ils se prennent en masses par l'addition de substance fibrinoplastique. Aussi, pour obtenir la première plus commodément, on la retire du liquide de l'hydrocèle en dirigeant dans celui-ci un courant de gaz carbonique.

234. Myosine. — Le liquide musculaire séparé des muscles à la température de 0° est un liquide lactescent, épais, qui se coagule spontanément en masses gélatineuses constituant la myosine. La myosine, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis étendus, se dissout dans la solution de chlorure de sodium à moins d'un dixième, et en est précipitée par l'addition de l'eau ou de sel marin pulvérisé. Aussi peut-on isoler la myosine en broyant la chair avec de l'eau renfermant moins d'un dixième de chlorure de sodium, laissant en contact vingt-quatre heures, filtrant et précipitant par l'eau.

La myosine décompose l'eau oxygénée. Ses solutions dans le sel marin se coa ulent à 66°. C'est à elle qu'on

doit réellement donner le nom de fibrine musculaire que porte la syntonine (Denis, qui a isolé le premier la myosine, la considérait comme identique avec la matière albuminoïde (globuline) du cristallin).

235. SYNTONINE (*musculine*). — L'albumine et la fibrine, traitées par l'acide chlorhydrique fumant ou soumises à l'influence de l'acide chlorhydrique dilué au millième, donnent des solutions qui, neutralisées exactement par le carbonate sodique, précipitent la syntonine sous forme de gelées floconneuses.

La syntonine est complétement insoluble dans l'eau, mais de très-petites quantités d'acides ou de carbonates alcalins la dissolvent facilement; ces solutions ne se coagulent pas par la chaleur, mais elles sont précipitées par l'eau, par le sulfate de soude, de magnésie, le chlorure de sodium, etc. La syntonine ne décompose pas l'eau oxygénée. Soumise à l'action de l'acide sulfurique dilué, elle donne de la leucine et du sulfate d'ammoniaque.

La syntonine paraît être le premier produit de l'action du suc gastrique sur les matières albuminoïdes; elle a été décrite sous le nom de parapeptone.

236. GLUTEN. — Lorsqu'on mélange de la farine avec la moitié de son poids d'eau et qu'on malaxe la pâte dans le creux de la main, sous un filet d'eau, l'amidon et les autres principes de la farine sont entraînés, et il reste une masse molle, homogène, élastique, d'une odeur fade, qui constitue le gluten.

Le gluten n'est pas un principe défini, mais en le traitant par l'alcool bouillant à plusieurs reprises, on le sépare en deux principes, l'un, la *fibrine végétale* insoluble dans tous les solvants et ressemblant à la fibrine, l'autre, la *glutine*, se distinguant de la fibrine végétale par sa solubilité dans l'alcool bouillant.

fibrinoplastique appelée aussi *parag*le du pain, la farine
plus coagulable. En continuant 8 à 20 de gluten, 55 à
bonique pendant longtemps ; on y trouve en outre de
visqueuses adhérentes au dextrine et des matières azo-
fibrinogène).

Ces deux substanc à lui-même se décompose, et
chargée d'acide phases de sa décomposition agit
aérée et dans les transformant l'amidon en dextrine et
deux agissen développant de l'acide carbonique ; c'est
mais leurs l'emploi du levain dans la fabrication du
tion de l
soluti n'est autre qu'une portion de pâte aban-
gula à elle-même pendant quelques heures, et dans
pa le gluten a subi ce commencement de décom-
c position, qui le rend propre à agir comme ferment. Par
l'addition du levain, le glucose et l'amidon de la farine
subissent une légère fermentation qui développe de
l'acide carbonique ; celui-ci reste emprisonné dans la
pâte, la gonfle, la rend poreuse et légère : sans levain,
la pâte obtenue en pétrissant la farine avec de l'eau ne
fournirait à la cuissou qu'un pain lourd et compact.

237. **Congénères des albuminoïdes.** — Il est un groupe de substances qui se rapprochent des matières albuminoïdes par leurs principales réactions. Elles se colorent en violet par l'acide chlorhydrique concentré, mais se distinguent des substances albuminoïdes par une composition centésimale différente ; moins riches en carbone, elles sont plus riches en azote ; elles donnent à l'analyse :

Carbone	50,0
Hydrogène	6,6
Azote	16,8
Oxygène	26,6
	100,0

omprend dans ce groupe, qui n'a pas de carac-
mmuns bien tranchés :
que l'ébullition transforme en gélatine.
gène, que l'ébullition transforme en chon-
itue la substance fondamentale des car-

productions épidermiques (*épidermose, kératine*) qui
issolvent dans l'eau chauffée sous pression, mais dont la solution ne se prend pas en gelée par le refroidissement; il en est de même de l'*élastine*, matière du tissu élastique et de la *fibroïne*, qui compose la fibre de la soie.

238. **Osséine.** — L'osséine est transformée en gélatine par l'ébullition avec l'eau. On l'isole en traitant les os par de l'acide chlorhydrique au dixième, les laissant en contact pendant quelques jours avec la solution acide ; lorsque l'os est entièrement débarrassé des matières minérales, l'osséine reste sous l'aspect d'une substance molle, élastique, gardant la forme de l'os (Frémy). L'osséine se rencontre dans tous les tissus qui fournissent de la gélatine par l'ébullition avec l'eau, comme les membranes séreuses, le tissu cellulaire, le derme, les os, la corne de cerf, etc.

L'osséine abandonnée à elle-même se putréfie très-promptement, mais combinée avec le tannin ou avec certains sels métalliques, comme l'alun, le sulfate d'alumine, elle résiste à la putréfaction ; c'est sur ces propriétés qu'est fondé l'art du tanneur et celui du mégissier. En traitant les peaux par des matières riches en tannin ou par des sels d'alumine, ils les rendent imputrescibles et propres aux usages économiques.

M. Scheurer-Kestner a découvert dans des ossements fossiles une osséine soluble, qui fournit également de la gélatine.

239. **Gélatine.** — Toutes les matières qui renferment

CHAPITRE XIX

CORPS A SÉRIER (suite). — ACIDES DE LA BILE, ETC.

Acides de la bile. — Cholestérine. — Matières colorantes de la bile. — Calculs biliaires. — Acide urique. — Calculs uriques.

241. **Acides de la bile.** — La bile de l'homme et celle de différents animaux renferment, à l'état de sels de soude, deux acides complexes non encore sériés, qui sont des combinaisons d'un même acide, l'acide cholalique, avec la taurine ou avec le glycocolle. Ces combinaisons sont analogues à l'acide hippurique, dérivé de l'union de l'acide benzoyque et du glycocolle avec élimination d'une molécule d'eau.

L'*acide taurocholique*, $C^{26}H^{45}AzO^7S$, se rencontre dans la bile de bœuf et la bile du chien qui ne renferme pas d'autre acide biliaire, et dans celle de l'homme qui en est très-riche, et ne contient que de petites quantités d'acide glycocholique.

L'acide taurocholique n'est pas cristallisé; son caractère principal est de s'assimiler les éléments de l'eau par l'ébullition avec les alcalis ou avec l'acide sulfurique étendu, et de fournir ainsi de l'acide cholalique et de la taurine (§ 91).

$$\underset{\text{Acide taurocholique.}}{C^{26}H^{45}AzO^7S} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide cholalique.}}{C^{24}H^{40}O^5} + \underset{\text{Taurine.}}{C^2H^7AzO^3S}$$

L'*acide glycocholique*, $C^{26}H^{43}AzO^6$, n'existe qu'en petite quantité dans la bile de l'homme; celle des carnivores n'en contient pas; il se trouve principalement dans celle des herbivores. Il est cristallisé, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant.

Par l'ébullition avec les alcalis ou avec les acides, il fixe de l'eau et se dédouble en acide cholalique et en glycocolle :

$$\underset{\text{Acide glycocholique.}}{C^{26}H^{43}AzO^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide cholalique.}}{C^{24}H^{40}O^5} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2}$$

L'*acide cholalique*, $C^{24}H^{40}O^5$, terme commun du dédoublement des acides de la bile humaine, cristallise en tétraèdres par le refroidissement de sa solution alcoolique bouillante. Les cristaux sont inodores, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther. Leur saveur est amère avec un arrière-goût sucré. On ne connaît encore rien de la constitution de l'acide cholalique et de ses relations avec les autres corps de la chimie organique.

L'acide cholalique, l'acide taurocholique et l'acide glycocholique ont, tous les trois, la propriété de donner, avec le sucre et l'acide sulfurique, une couleur rouge violacée, qui disparaît par l'addition de l'eau. Cette réaction permet de reconnaître la présence de la bile dans un extrait aqueux ou un liquide de l'économie animale; à cet effet, on opère de la manière suivante :

Le liquide est précipité par l'acétate de plomb, et le précipité est lavé, puis bouilli avec de l'alcool, et le liquide filtré bouillant est évaporé avec du carbonate de soude. Le sel de soude est épuisé par l'alcool, la solution évaporée à siccité, et le résidu dissous dans l'eau. A 3 centimètres cubes de cette solution, on ajoute

2 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis une goutte d'une solution renfermant 10 pour 100 de sucre ; on chauffe vers 70° ; la couleur violette apparaît et indique la présence d'un acide biliaire. On peut ainsi déceler les acides de la bile dans une liqueur qui n'en renferme qu'un quatre-centième. La réaction est encore plus sensible et décèle un millième d'acide biliaire, si l'on mélange dans un verre de montre une goutte du liquide à essayer avec une goutte d'acide sulfurique et une trace de sucre, et qu'on évapore à siccité.

Pour rechercher les acides biliaires dans l'urine, on évapore celle-ci à consistance de sirop, on traite par l'alcool, on filtre, on évapore de nouveau, on reprend le résidu par l'eau, on précipite la solution aqueuse par l'acétate de plomb, et l'on finit d'opérer comme il est dit plus haut.

242. Dans la bile de porc et dans celle de l'oie, on trouve des acides biliaires qui sont particuliers à ces animaux ; ces acides fournissent par leur dédoublement, les uns du glycocolle, les autres de la taurine, mais ils donnent en même temps des acides différents de l'acide cholalique, quoique assez rapprochés de celui-ci par leurs propriétés.

La bile de porc renferme :

L'*acide hyocholique,* qui se dédouble en acide hyocholalique, $C^{25}H^{40}O^{4}$, et en glycocolle.

L'*acide hyotaurocholique*, qui se dédouble en acide hyocholalique et en taurine.

La bile d'oie renferme :

L'*acide chénotaurocholique*, qui se dédouble en acide chénocholalique, $C^{27}H^{44}O^{4}$, et en taurine.

Tous ces corps se colorent en violet en présence de l'acide sulfurique et du sucre.

243. **Cholestérine.** $C^{26}H^{44}O + H^{2}O$. — Cette substance

qui constitue la plus grande partie des calculs biliaires, se trouve dans la bile, dans le cerveau, dans le sérum et dans les globules du sang. Elle paraît être un produit de désassimilation du tissu nerveux, car le sang de la carotide n'en renferme pas, tandis que le sang de la veine jugulaire en contient toujours.

On extrait la cholestérine des calculs biliaires en les pulvérisant et les traitant par l'alcool bouillant. La cholestérine se sépare sous forme de lamelles nacrées, incolores, inodores, fusibles à 137°, plus légères que l'eau dans laquelle elle est insoluble. La cholestérine se combine aux acides avec élimination d'eau en donnant des éthers, mais elle ne s'oxyde pas comme les alcools normaux, en donnant un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone. On doit donc la considérer comme un alcool secondaire, appartenant à une série $C^nH^{2n-8}O$.

La cholestérine, évaporée à une douce chaleur avec de l'acide azotique concentré, laisse une tache jaune, qui se colore en rouge par l'addition de l'ammoniaque.

244. **Matières colorantes de la bile.** — La bile renferme diverses matières colorantes, qu'on extrait des calculs biliaires en les traitant successivement par l'éther, l'eau, le chloroforme et l'acide chlorhydrique étendu. Ces pigments sont : la *bilirubine* $C^{16}H^{18}Az^2O^3$, poudre cristalline, rouge foncé, très-peu soluble dans l'alcool et l'éther, très-soluble dans le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine ; sa solution dans un excès de soude, étant agitée au contact de l'air, se colore en vert, et par l'addition d'acide chlorhydrique précipite une substance verte insoluble dans le chloroforme, *la biliverdine* $C^{16}H^{20}Az^2O^5$.

La *bilifuscine*, $C^{16}H^{20}Az^2O^4$, poudre bleu foncé, inso-

luble dans l'éther et le chloroforme, soluble dans l'alcool.

La *biliprasine*, $C^{16}H^{22}Az^{2}O^{6}$, qui se présente en masse cassante, d'un vert noir, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, soluble dans l'alcool.

La *bilihumine* insoluble dans tous les solvants.

Il est à remarquer que les matières colorantes de la bile présentent une grande analogie de composition; elles renferment toutes le même nombre d'atomes de carbone, et ne diffèrent que par les éléments de l'eau et un ou deux atomes d'oxygène.

Les pigments de la bile se rencontrent souvent dans d'autres liquides de l'organisme; il est facile de constater leur présence en mettant à profit l'action de l'acide azotique qui leur imprime des colorations caractéristiques. Pour reconnaître les matières colorantes de la bile, on verse dans un petit tube de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, et l'on fait arriver à la surface, avec précaution, le liquide à essayer; on abandonne le tube au repos sans le remuer, et dans le cas où des pigments biliaires se trouvent dans le liquide, on observe à la zone de séparation des anneaux colorés qui sont de haut en bas : violet bleu, violet, rouge, jaune.

245. Calculs biliaires. — Les calculs biliaires formés par la cholestérine, les matières colorantes ou les acides de la bile, sont entièrement ou partiellement combustibles. On les reconnaît aux caractères suivants (Gerhardt.)

Le calcul brûle sur une lame de platine avec une flamme blanche éclatante; il a une texture cristalline, se dissout dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement sous forme de paillettes nacrées.	*Cholestérine.*
Il est brun, friable, brûle en dégageant l'odeur des matières animales.	
a. Peu soluble dans l'alcool, il donne avec l'acide azotique les changements de coloration des pigments biliaires.	*Matières colorantes de la bile.*
b. Soluble dans l'alcool; sa solution se colore en rouge violet par l'acide sulfurique.	*Acides de la bile.*

246. **Acide urique.** $C^5H^4Az^4O^3, + 2 H^2O$. — L'acide urique à l'état libre ou combiné avec la soude, l'ammoniaque plus rarement, la potasse ou la chaux, se rencontre dans l'urine de l'homme, dans les calculs, dans les excréments des serpents, des oiseaux et des insectes; les concrétions qu'on observe dans les articulations des goutteux sont formées d'urate de soude. Dans l'urine de l'homme, l'acide urique se trouve à l'état d'urate acide de soude; on y trouve aussi un peu d'urate d'ammoniaque et des traces d'urate de potasse. Les urates étant peu solubles, on les rencontre dans les sédiments formés par les urines.

L'urine contient environ 0gr,598 d'acide urique pour 100 grammes. Dans les maladies aiguës, la fièvre, la goutte, et sous l'influence d'une alimentation copieuse, la proportion des urates augmente et l'urine laisse déposer un sédiment plus abondant et coloré. L'acide urique diminue dans la chlorose, l'anémie.

L'acide urique fut découvert par Scheele; on le retire des excréments de serpent boa, ou plus avantageusement du guano. On fait bouillir du guano avec un lait de chaux tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, puis on ajoute de la potasse, on fait bouillir de nouveau, on filtre. Le liquide filtré, légèrement coloré en jaune, renferme de l'urate neutre de potasse; on le précipite par l'acide chlorhydrique, on lave le précipité, on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré qui lui enlève des substances étrangères, on le lave, on le dissout de nouveau dans la potasse, et on le précipite une dernière fois par l'acide chlorhydrique.

L'acide urique se présente sous la forme de paillettes satinées, sans odeur, sans saveur. Il est presque insoluble dans l'eau, car il ne se dissout que dans 1500 parties d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool et dans

l'éther, soluble dans la potasse et dans la soude; l'acide chlorhydrique le précipite de ses solutions alcalines sous forme d'un précipité épais et gélatineux.

L'acide urique se comporte comme un acide bibasique, il donne deux séries de sels. Les urates sont presque insolubles dans l'eau, les urates neutres de potasse et de soude s'y dissolvent assez bien. Il faut remarquer que la constitution de l'acide urique nous est inconnue, mais que cependant il ne doit pas être comparé aux véritables acides organiques que nous avons étudiés précédemment et qui renferment le groupe CO^2H. Ses propriétés acides sont moins marquées, il ne s'éthérifie pas avec les alcools et ne chasse que difficilement l'acide carbonique des carbonates alcalins.

La réaction caractéristique de l'acide urique et des urates, est la coloration que lui donne l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque. Si on dissout l'acide urique ou les urates dans de l'acide azotique ordinaire, qu'on évapore à siccité la solution, on obtient un résidu qui prend une magnifique couleur pourpre par l'addition d'une goutte d'ammoniaque.

Pour doser l'acide urique de l'urine, on en évapore un poids connu à consistance de sirop, on épuise le résidu par l'alcool bouillant d'une densité de 0,93 et l'on traite la partie insoluble par de la potasse étendue qui la dissout. La solution potassique est précipitée à l'ébullition par l'acide acétique, et le précipité qui consiste en acide urique, est lavé avec de l'eau acidulée d'acide acétique, séché et pesé.

247. On reconnaît les calculs formés par de l'acide urique ou des urates, en traitant une petite portion par de l'acide azotique concentré, évaporant à siccité et ajoutant une goutte d'ammoniaque, qui développe

une couleur pourpre intense. Ceci fait, il s'agit de savoir si le calcul est formé d'acide urique ou d'urates, et dans ce dernier cas, d'urates de quelles bases? On y arrive en ayant recours aux caractères suivants : (Gerhardt).

I. Le calcul ne laisse pas de résidu fixe à la calcination :

a. Additionné d'une solution de potasse, il ne dégage pas d'ammoniaque.	*Acide urique.*
b. Additionné d'une solution de potasse, il dégage de l'ammoniaque..	*Urate d'ammoniaque.*

II. Le calcul laisse un résidu fixe.

a. La matière fond au chalumeau.	
Elle communique à la flamme une coloration jaune intense	*Urate de soude.*
Elle ne colore pas la flamme en jaune; dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle donne une liqueur qui précipite en jaune le chlorure de platine.	*Urate de potasse.*
b. La matière ne fond pas au chalumeau.	
Le résidu provenant de la calcination est du carbonate de chaux. (Se dissout dans l'acide chlorhydrique avec effervescence et précipite en blanc par l'oxalate d'ammoniaque.).	*Urate de chaux.*
Le résidu de la calcination se dissout avec une légère effervescence dans l'acide sulfurique dilué; la solution, neutralisée par l'ammoniaque, donne avec le phosphate de soude un précipité blanc.	*Urate de magnésie.*

248. Sous l'influence des réactifs, et spécialement de l'acide azotique, l'acide urique donne naissance à de nombreux dérivés, dont l'histoire est difficile et dont il importe seulement de signaler l'existence. Presque tous ces dérivés sont des urées composées, renfermant des radicaux d'acides dibasiques, ainsi que le prouve leur dédoublement. Si on ne les a pas rangés avec les urées composées, c'est que leur synthèse n'a pas encore été réalisée.

Citons seulement parmi les dérivés de l'acide urique : l'*alloxane* ou *mésoxalylurée*, $C^4H^2Az^2O^4$, qui se produit en même temps que l'urée dans l'action de l'acide azoti-

que sur l'acide urique, par fixation d'eau et d'oxygène :

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4}$$

L'alloxane n'est autre que de l'urée, $COAz^2H^4$, dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical diatomique C^3O^3, de l'acide mésoxalique $C^3O^3H^2$. Liebig a trouvé l'alloxane dans le mucus intestinal. L'alloxane est cristallisée, incolore; appliquée sur l'épiderme, elle le colore en pourpre.

Le *purpurate d'ammoniaque* ou *murexide*, qui renferme $C^8H^8Az^5O^6(AzH^4)$; il se forme toutes les fois que l'acide urique est oxydé par l'acide azotique, puis additionné d'ammoniaque. La murexide est en magnifiques cristaux d'un vert cantharide, dont la solution est pourpre; elle a été employée dans la teinture sur soie.

L'*allantoïne*, $C^4H^6Az^4O^3$, combinaison de glycolylurée $COAz^2H^2(C^2H^2O)$ et d'urée avec élimination de deux atomes d'hydrogène ; elle existe dans l'eau de l'amnios de la vache, et y fut découverte par Vauquelin. On peut la préparer en oxydant l'acide urique par le peroxyde de plomb :

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Bioxyde de plomb.}}{PbO^2} = \underset{\text{Carbonate de plomb.}}{CO^3Pb} + \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3}$$

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

B

C

FIN DE L'INDEX ALPHABÉTIQUE.

Paris. — Imprimerie de E. MARTINET, rue Mignon, 2.

R





